

85793
6. FOLGE, 1956, BAND 17, HEFT 6-8

ANNALEN DER PHYSIK

UNIVERSITY
OF MICHIGAN

JUL 11 1956

PHYSICS
LIBRARY

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren
Fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude,
W. Wien, M. Planck, E. Grüneisen

Der ganzen Reihe 452. Band

Kuratorium:

W. GERLACH, CHR. GERTHSEN, F. HUND, W. KOSSEL,
M. v. LAUE, W. MEISSNER, R. W. POHL, R. ROMPE,
R. SEELIGER, W. WEIZEL

Herausgegeben von

H. KOPFERMANN
Heidelberg

F. MÖGLICH
Berlin



JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktionsschluß am 30. April 1956

Inhalt

	Seite
E. Vogt und H. Friedewold, Marburg/Lahn: Zum Dia- und Paramagnetismus in metallischen Mischkristallreihen. VII. α -Phasen von Kupfer und Silber mit B-Elementen. Mit 10 Abbildungen	281
K. Rademacher und K. Wojacek, Berlin: Der Längsgradient der positiven Säule der Argonentladung in weitem Rohr. Mit 3 Abbildungen	293
D. Emendörfer, Stuttgart: Zur Nukleonenbindung bei statischei Zweikörperkräften. Mit 4 Abbildungen	298
A. Deubner und K. Rambke, Berlin: Leitfähigkeitsänderungen dünner aufgedampfter Silberschichten bei elektrostatischer Aufladung. Mit 19 Abbildungen	317
H. Wolter, Marburg: Zur Messung physikalischer Größen mit Hilfe der Farben. Mit 3 Abbildungen	329
K. W. Böer, U. Kummel und G. Molgedey, Berlin: Elektronenrauschen von CdS-Einkristallen bei hohen Feldstärken. Mit 9 Abbildungen	344
G. Helmig, Jena: Zur Theorie der Störstellenelektronen. I. Optische Übergänge	356
R. Seiwert, Berlin: Der Einfluß der Strahlungsdiffusion auf das Intensitätsverhältnis der Alkali-Resonanzlinien. Mit 6 Abbildungen	371
E. Waibel, Weissenau (Krs. Ravensburg): Zur Erregbarkeit der roten und grünen Lumineszenz von Kadmiumsulfidkristallen. Mit 9 Abbildungen	389
G. Wallis, Berlin: Optische und elektrische Messungen an Caesium-Antimon-Schichten verschiedener Zusammensetzung. Mit 12 Abbildungen	401
S. Parthasarathy and M. Pancholy, New Delhi (Indien): Sound Propagation in Liquids	417
D. Schulz, Potsdam: Bemerkung zu Intensitätsmessungen mit Ionisationskammern. Mit 1 Abbildung	423

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechts der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Prof. Dr. F. Mögliche, (1) Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70, oder an Herrn Prof. Dr. H. Kopfermann, Heidelberg, Albert-Ueberle-Straße 7, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den bisherigen Raum des Textes nicht zu überschreiten. Die Zeichnungen sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den Zitäten wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Die Zeitschrift erscheint in Bänden mit 8 Heften, die zwanglos ausgegeben werden. Die Lieferung erfolgt durch den Sortimentsbuchhandel, in Ausnahmefällen unmittelbar vom Verlag. Der Bezugspreis beträgt je Band 34.— (U. S. \$ 8.16) zuzügl. Postgebühren.

Die Lieferung erfolgt bis zur Abbestellung, die nur für das Ende eines Bandes ausgesprochen werden kann.

Zum Dia- und Paramagnetismus in metallischen Mischkristallreihen. VII

α -Phasen von Kupfer und Silber mit B-Elementen

Von E. Vogt und H. Friedewold

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Theoretische Untersuchungen von Friedel ergaben, daß in den α -Mischkristallen der Edelmetalle die Zusatzmetalle der B-Untergruppen des Periodischen Systems als einwertige oder höchstens zweiwertige Ionen eingebaut sein sollen. Eigene Suszeptibilitätsmessungen an Cu—Al-, Ag—Tl- und Ag—Pb-Legierungen, sowie bereits bekannte Meßergebnisse aus den Reihen Cu—Zn und Cu—Sn stehen durchaus in Einklang mit dieser theoretischen Erwartung. Allerdings ist kein B-Element bekannt, das in den Edelmetallen paramagnetisch gelöst wird. Demnach werden vermutlich die im Friedelschen Sinne gebundenen Zustände der Zusatzatome nur doppelt besetzt. Die dann noch verbleibende positive Überschußladung der Fremdatomrümpfe soll nach Friedel durch eine Ladungsverdichtung des Elektronengases abgeschirmt werden, die einen diamagnetischen Effekt bewirkt. Dieser scheint bei Sn in Cu größer zu sein, als einem gebundenen 5p-Elektron entsprechen würde. — Bi-Atome bringen beim Eintritt in das Ag-Gitter viel stärkeren Diamagnetismus mit, als diesen Vorstellungen entspricht.

Verunreinigungen (vermutlich Fe) können nicht nur in ferromagnetischer, sondern auch in paramagnetischer Form die Messungen stark beeinträchtigen. Ihr Einfluß auf die Suszeptibilität von reinem Cu und Ag in tiefer Temperatur wird näher besprochen.

Widerstandsmessungen an den Ag—Tl- und Ag—Pb-Legierungen ergaben etwas kleinere atomare Widerstandserhöhungen, als von Linde gefunden war.

I. Vorbemerkungen

1. Aus der Theorie der Legierungen von Friedel¹⁾ folgt, daß in den Mischkristall-Legierungen der Edelmetalle mit B-Elementen die Valenzelektronen der letzteren nicht immer vollständig in das Elektronengas aufgenommen werden. Vielmehr soll ein Teil von ihnen in gebundenen Zuständen der B-Atome verbleiben, und zwar jedenfalls dann, wenn die Abtrennarbeit des betreffenden Elektrons im freien Zustand des B-Atoms wesentlich größer ist als die Ablösearbeit eines Elektrons an der unteren Grenze des Leitungsbandes

¹⁾ J. Friedel, Philos. Mag. **43**, 153 (1952); Ann. Physique **9**, 158 (1954); Adv. in Phys. **3**, 446 (1954).

des lösenden Metalls. Da die letztere für Kupfer, Silber und Gold etwa 14 bis 16,5 eV beträgt, während schon die zweiten Ionisierungsenergien von Zink, Kadmium und Quecksilber etwas größer sind (18,0; 16,9 und 18,8 eV), sollten nach Friedels Überlegungen in den Edelmetallen gelöste Fremdatome im allgemeinen nur einfach, höchstens zweifach ionisiert sein.

Das sollte sich in der magnetischen Suszeptibilität der Legierung bemerkbar machen. Ist die Zahl der an die Atomrümpfe des Zusatzmetalls gebundenen Elektronen ungerade, so sollte das unkompensierte Spinnmoment Paramagnetismus bewirken, der freilich durch Kopplungswirkungen über das Elektronengas in seinem Betrag und in seiner Temperaturabhängigkeit gegenüber dem Curie-Gesetz freier Ionenmomente stark vermindert sein könnte. Ältere Messungen an Silber-Blei-Legierungen²⁾ schienen diese Vorstellung zu bestätigen. Es konnte jedoch gezeigt werden³⁾, daß diese Messungen offenbar durch ferromagnetische Verunreinigungen verfälscht waren.

Ist eine gerade Zahl von Elektronen gebunden, so erhöhen sie den Diamagnetismus der Ionen des Zusatzmetalls, während der Paramagnetismus des Elektronengases etwas kleiner ist, als wenn dieses alle Valenzelektronen des Zusatzmetalls enthielte. Die Erhöhung des Ionen-Diamagnetismus wird sich um so deutlicher ausprägen, je kleiner die Gesamtelektronenzahl des Zusatzelements ist. So konnte Friedel¹⁾ zeigen, daß der Suszeptibilitätsverlauf in den α -Mischkristallen der Reihe Kupfer-Aluminium⁴⁾ offenbar mit der Annahme einwertiger und nicht dreiwertiger Al-Ionen gedeutet werden muß.

2. Im folgenden wird über weitere Messungen im α -Mischkristallgebiet der Reihen Kupfer-Aluminium und Silber-Blei, sowie über das Verhalten von Silber-Thallium-Legierungen berichtet, und es werden frühere Messungen anderer Autoren an einigen weiteren Reihen auf Grund von Friedels Theorie diskutiert. Ferner werden einige Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Kupfer und Silber mitgeteilt.

Die Ermittlung zuverlässiger Suszeptibilitätswerte für die schwach magnetischen Edelmetalle und ihre Legierungen wird außerordentlich erschwert durch ferro- und paramagnetische Verunreinigungen. Wie früher bei der Untersuchung der Reihe Silber-Gold⁵⁾ gezeigt wurde, ist zur Ausschaltung des ferromagnetischen Anteils die Messung der Feldabhängigkeit unerlässlich. Offenbar spielen aber auch paramagnetisch wirksame Verunreinigungen eine Rolle, die weit schwerer zu erkennen sind.

Benutzt wurde eine magnetische Waagenanordnung, die gegenüber der früher beschriebenen in verschiedener Hinsicht verbessert war. Um den Leereffekt der Aufhängung möglichst vollständig auszuschalten, wurden die zylindrischen Metallstäbe frei an einem dünnen Kupferdraht aufgehängt, der mit Perlonfaden am Stabende befestigt war.

3. Um magnetische Messungen zur Prüfung von Friedels Folgerungen heranziehen zu können, werden die diamagnetischen Suszeptibilitäten der in Frage kommenden Ionen verschiedener Wertigkeit benötigt. Sie sind zum Teil aus Messungen an festen oder gelösten Salzen aus Additivitätsbeziehungen

²⁾ J. Spencer u. M. John, Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 61 (1927).

³⁾ E. Vogt, Appl. Sci. Res. (den Haag) (B) **4**, 34 (1954).

⁴⁾ E. Vogt u. B. Harms, Ann. Phys. **42**, 501 (1943).

⁵⁾ E. Vogt, Ann. Physik **14**, 1 (1932).

zugänglich. Das hierüber vorliegende experimentelle Material hat vor allem Klemm gesichtet und in Tabellen⁶⁾ zusammengestellt. Für die hier in Betracht kommenden Ionenarten sind diese Werte in Spalte 2 von Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die eingeklammerten Zahlen aus experimentellen Werten ähnlicher Ionen geschätzt wurden.

Verschiedene Wege wurden beschritten, die Ionensuseptibilitäten theoretisch aus der wellenmechanisch zu berechnenden Ladungsdichte zu errechnen.

Erfolgreich war vor allem die Methode von Slater⁹⁾, bei der die Anteile der in den verschiedenen Quantenzuständen befindlichen Elektronen einzeln berechnet und zur Gesamtsuseptibilität additiv zusammengesetzt werden. In Slaters Formeln gehen effektive Quantenzahlen und Abschirmungskoeffizienten ein, die so gewählt werden, daß die damit berechneten Energien mit spektroskopischen Energietermen übereinstimmen. Auf diesem Wege berechnete Friedel¹¹⁾ bereits den

Wert für Al^+ . Ebenso wurden von einem von uns (Fr.) die übrigen in Spalte 3 der Tabelle 1 angegebenen Zahlen berechnet; dabei wurde zu Klemms Wert für das edelgasartige Ion der nach Slater berechnete Anteil der beiden von diesem Ion gebundenen s -Elektronen zugefügt. Dieser Anteil erscheint bei den Zahlen der Spalte 2 (Differenz zwischen Pb^{2+} und Pb^{4+} oder zwischen Tl^+ und Tl^{3+}) unwahrscheinlich klein. Die Zahlen der Spalten 2 und 3 wurden als obere und untere Grenze für die Berechnung von Legierungssuseptibilitäten benutzt, die in den Abbildungen weiter unten als schraffierte Streifen gekennzeichnet sind.

Bei den Berechnungen kann es sich demnach nur um Abschätzungen handeln. Aber auch aus dem reichen experimentellen Material für Salze und Lösungen folgt, daß die Suseptibilität eines Ions gar nicht mit einem bestimmten unveränderlichen Wert angegeben werden kann, sondern daß sie in gewissem Maße davon abhängt, in welcher Umgebung sich das Ion befindet (vgl. hierzu den ausführlichen Bericht von Myers¹⁰⁾). Wie etwa der Einbau in ein Metallgitter die diamagnetische Ionensuseptibilität beeinflusst, ist noch gänzlich unbekannt.

II. Kupfer-Aluminium

Zur Untersuchung gelangten 5 Legierungsstäbe (10 cm lang; 5 mm Durchmesser), die aus dem schon von Vogt und Harms⁴⁾ untersuchten Material

⁶⁾ W. Klemm, in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Band I, 1. S. 394ff.

⁷⁾ D. R. u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. (A) **157**, 490 (1936).

⁸⁾ L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 181 (1927).

⁹⁾ J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 (1930).

¹⁰⁾ W. R. Myers, Rev. mod. Physics **24**, 15 (1952).

Tabelle 1
Diamagnetische Ionen-Suseptibilitäten:
 $-\chi_A \cdot 10^6$

	Klemm	Slatersche Methode	
Cu^+	~ 12		14,7 ⁷⁾
Ag^+	24		
Zn^{2+}	10		
Al^{3+}	(2)		2,5 ⁸⁾
Al^+		23,5	
Tl^{3+}	(21)		48 ⁸⁾
Tl^+	34	51,9	
Sn^{4+}	(16)		
Sn^{2+}	20	29,7	
Pb^{4+}	(26)		
Pb^{2+}	28	40	

hergestellt wurden. Die gedrehten Probestäbe wurden unter Benutzung der Erfahrungen von Constant u. Mitarb.¹¹⁾ vor dem Messen 6 Stunden bei 900° C im Vakuum getempert und in Wasser abgeschreckt. Nach dieser Behandlung ergaben die Messungen keinerlei auf ferromagnetische Verunreinigungen hinweisende Feldabhängigkeit mehr.

Veranlassung zur Wiederholung der früheren Messungen war vor allem, daß sich damals bei der Messung in flüssiger Luft Unregelmäßigkeiten ergaben,

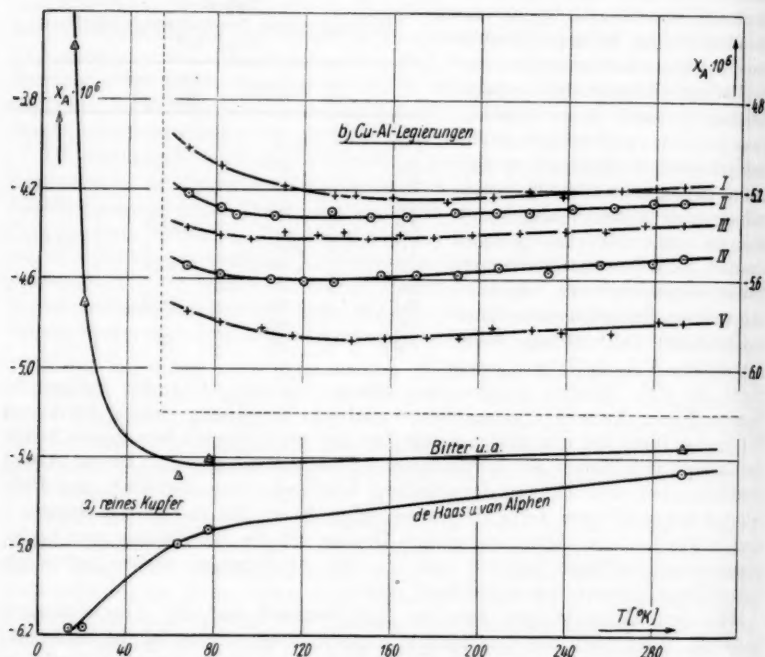


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von χ_A . Der Al-Gehalt der Legierungen I–V ist aus Abb. 2 ersichtlich

die seinerzeit nicht mehr aufgeklärt werden konnten. Auch über die Suszeptibilität von reinem Kupfer in tiefer Temperatur liegen sehr widersprechende Ergebnisse vor. Wie Abb. 1a zeigt, fanden de Haas und van Alphen¹²⁾ mit abnehmender Temperatur ständig zunehmenden Diamagnetismus, wobei freilich die Messungen in tiefer Temperatur wegen der außerordentlich hohen Wirbelstromdämpfung als nicht sehr sicher bezeichnet werden. Bitter und Mitarb.¹³⁾ dagegen fanden in diesem Temperaturgebiet eine steile Abnahme des Diamagnetismus, die sie als wirklich dem Kupfer selbst zukommend ver-

¹¹⁾ F. W. Constant, R. E. Fairies u. H. E. Lenander, *Physic. Rev.* **63**, 441 (1943).

¹²⁾ W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, *Comm. Leiden* **225b** (1933).

¹³⁾ F. Bitter, A. R. Kaufmann, C. Starr u. S. T. Pan, *Physic. Rev.* **60**, 134 (1941).

muten, da das untersuchte Metall sehr rein war. Unsere Messungen an den Legierungen (Abb. 1b) zeigen nun gleichfalls ein Maximum des Diamagnetismus, dessen Temperaturlage jedoch mit dem Al-Gehalt keinen regelmäßigen Gang zeigt. Schon das macht es wahrscheinlich, daß die Abnahme des Diamagnetismus unserer Proben in tiefer Temperatur nicht dem Kupfer eigentümlich ist, sondern von paramagnetischen Verunreinigungen herrührt.

Diese Begründung wird gestützt durch den Vergleich unserer Messungen mit denen von Vogt und Harms am gleichen Material (Abb. 2). Die neuen Messungen liegen durchweg gegenüber den alten in paramagnetischer Richtung verschoben. Vermutlich haben sich ursprünglich ferromagnetische Verunreinigungen, die bei den alten Messungen noch eine Feldabhängigkeit von χ bedingten, während der langjährigen Lagerung oder durch das günstigere Tempern bei 900°C (Vogt und Harms temperten bei 800°) in paramagnetischer Form in den Mischkristallen gelöst.

Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß nur die Abnahme des Diamagnetismus mit steigender Temperatur, die oberhalb von 200° K allen Kurven in Abb. 1 gemeinsam ist, eine Eigenschaft des reinen Kupfers ist und daß demnach die von de Haas und van Alphen untersuchte Probe am wenigstens Eisen enthält.

Diese Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität kann nach Stoner¹⁴⁾ als Auswirkung der thermischen Ausdehnung auf den Paramagnetismus des Elektronengases verstanden werden. Der von den Leitungselektronen herührende Anteil an χ_A wächst nämlich proportional $V^{1/3}$; vgl. Formel (1). Eine hierauf gegründete Berechnung führte auf die richtige Größenordnung der Temperaturabhängigkeit $d\chi_A/dT$ (gemessen: $0,5 \dots 0,7 \cdot 10^{-9}/^\circ$; berechnet: $0,3 \cdot 10^{-9}/^\circ$).

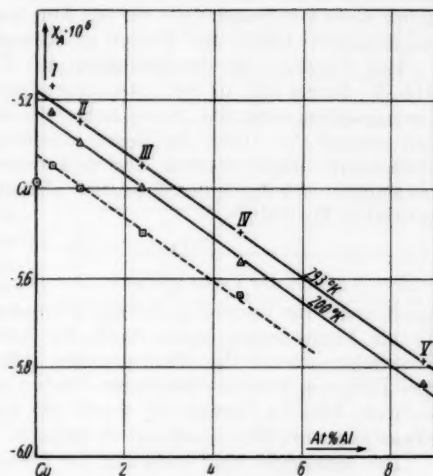


Abb. 2. χ_A in der Reihe Cu—Al. \square nach Vogt und Harms (293° K)

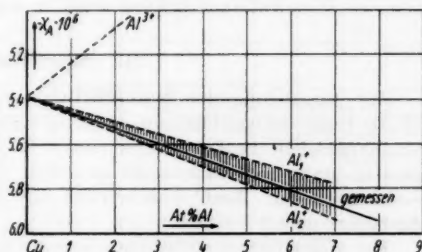


Abb. 3. Vergleich mit der Theorie von Friedel

¹⁴⁾ E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. (A) **152**, 672 (1935); **154**, 656 (1936).

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, stimmt bei den neuen und den alten Messungen die Zunahme von $|\chi_A|$ mit dem Al-Gehalt der Legierungen für 293 und 200° K exakt überein. (Die aus dem geradlinigen Verlauf herausfallende Messung der Al-ärmsten Probe war möglicherweise durch Lunker in dem gedrehten Probestab gestört.) Die Messungen unterhalb von $\sim 140^\circ$ K weichen immer mehr von Geraden ab, wie aus Abb. 1a hervorgeht; das beruht auf dem verschiedenen Gehalt der Proben an paramagnetischer Verunreinigung.

Den Vergleich der Meßergebnisse mit Friedels Theorie veranschaulicht Abb. 3. Hierin und in den entsprechenden Abbildungen für die übrigen Legierungsreihen sind die theoretischen Geraden aus dem Ansatz berechnet, daß erstens Cu^+ bzw. Ag^+ -Ionen durch ein- oder mehrwertige Ionen der B-Elemente ersetzt werden, und daß zweitens die Suszeptibilität des Elektronengases sich durch den Fremdmetallzusatz gemäß der für freie Elektronen geltenden Formel

$$(\chi_A)_E = 1,25 \cdot 10^{-6} \cdot z^{1/2} \cdot V_A^{2/3} \quad (1)$$

ändert (z : Zahl der Leitungselektronen pro Atom; V_A : Atomvolumen). Dabei spielt meist die Änderung der Gitterkonstanten ($\sim V_A^{1/3}$) eine größere Rolle als die Vergrößerung von z durch die Aufnahme von Valenzelektronen des Zusatzelementes in das Elektronengas. Die Geraden Al^{3+} und Al^+ sind mit den auch von Friedel benutzten Werten aus Tabelle 1 (Spalte 3 und 4) berechnet; für die Gerade Al_2^+ wurde für Cu^+ ein von Pauling angegebener etwas kleinerer Wert ($-13 \cdot 10^{-6}$) benutzt.

Die Messungen sind eindeutig als Bestätigung von Friedels Theorie zu werten. Die Möglichkeit, sie durch Al^+ -Ionen zu deuten, wurde übrigens schon von Vogt und Harms⁴⁾ diskutiert, doch standen dieser Annahme damals vor allem die Hume-Rotheryschen Regeln entgegen, während diese Schwierigkeit, wie Friedel ausdrücklich zeigt, in seiner Theorie nicht besteht.

III. Silber-Thallium

Zur Ermittlung der Rumpfladung im Silbergitter gelöster B-Elemente ist die Reihe Silber-Thallium besonders geeignet. Nach Raub und Engel¹⁵⁾ nimmt nämlich die Löslichkeit von Tl in Ag oberhalb der eutektischen Temperatur stark zu und erreicht zwischen 480 und 650° C ein Maximum von $\sim 7,5$ Atom-%. Nach Abschrecken auf Raumtemperatur bleibt das Tl im Ag-Gitter gelöst.

Die magnetischen Messungen wurden an gegossenen Stäben durchgeführt, für deren Herstellung wir dem Forschungsinstitut und Probieramt für Edelmetalle (Schwäbisch-Gmünd) und seinem Leiter, Herrn Prof. Raub, vielmals zu danken haben. Die Stäbe erwiesen sich zwar auf Grund der Dichtemessungen als lunkerhaltig, doch wurde der Einfluß der Lunker auf die Meßergebnisse durch verschiedenartige Aufhängung im Feld des Elektromagneten gründlich untersucht; er konnte durch Mittelung hinreichend sicher berücksichtigt werden. Versuche, durch Ziehen lunkerfreie Stäbe herzustellen, scheiterten wegen Ribbildung.

Daß die Legierungen tatsächlich aus Mischkristallen bestanden, wurde durch Messungen des spezifischen Widerstandes kontrolliert. Wie Abb. 4

¹⁵⁾ E. Raub u. A. Engel, Z. Metallkde. 37, 76 (1946).

zeigt, ergaben diese Messungen eine etwas kleinere atomare Widerstandserhöhung, als Linde¹⁶⁾ gefunden hatte. Die Diskrepanz beruht nicht etwa auf unrichtiger Angabe der Tl-Konzentration, das wurde durch chemische Analysen sichergestellt¹⁷⁾. Die Lunker hätten höchstens in entgegengesetztem Sinne wirken können. Möglicherweise enthielten Lindes Messungen noch einen Rest von Widerstandserhöhung durch Verformung, der durch Tempern nicht völlig beseitigt war.

Wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit des Eisens im Silbergitter spielen bei magnetischen Messungen an Silber und seinen Legierungen ferromagnetische Verunreinigungen eine weit unangenehmere Rolle als bei Kupferlegierungen. Man sucht sie auszuschalten, indem man die durch lineare Extrapolation der bei verschiedenen Feldstärken gemessenen χ im $\chi-H^{-1}$ -Diagramm auf $H = \infty$ extrapoliert⁵⁾; doch verliert diese Extrapolation mit zunehmender Neigung der Geraden an Sicherheit.

Häufig kann durch Tempern der Proben und Abätzen der Oberflächenschicht der ferromagnetische Anteil wesentlich herabgesetzt werden. Bei den von uns untersuchten Ag-Tl-Proben wurden durch diese Behandlung zwar die Neigungen der $\chi-H^{-1}$ -Geraden nur um 10 bis 20 % verringert; wohl aber gelangten nach der Behandlung die extrapolierten χ_{∞} -Werte und die daraus für die Legierungen berechneten Atomsuszeptibilitäten χ_A in eine gute lineare Abhängigkeit von der Tl-Konzentration (vgl. Abb. 5). Am stärksten wirkte sich die Behandlung auf die reine Silberprobe aus. Bei ihr wurde auch die Ferromagnetisierung $\sigma = d\chi/d(H^{-1})$ auf die Hälfte herabgesetzt; sie betrug dann immer noch $1100 \cdot 10^{-6}$, was einem Eisengehalt von $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% entspricht.

Die getemperten Legierungen zeigen eine geringe Zunahme von $|\chi_A|$ mit der Tl-Konzentration. Sie stimmt genau mit der für Tl-Ionen nach Klemm berechneten Geraden (K) überein, während die nach Slater berechnete

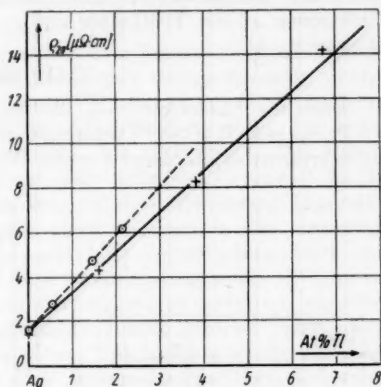


Abb. 4. Spezifischer Widerstand: Ag-Tl. \circ Messungen von Linde

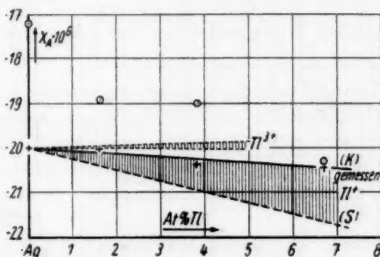


Abb. 5. χ_A in der Reihe Ag-Tl. \circ ungetempert; + getempert

¹⁶⁾ J. O. Linde, Ann. Physik **14**, 353 (1932); Elektr. Widerstandseigensch. veränderter Legierungen von Kupfer, Silber und Gold. Lund 1939.

¹⁷⁾ Für die wir der Anorganischen Abteilung des Marburger Chemischen Instituts (Prof. Mahr) zu danken haben.

Ionenssuszeptibilität auf die steiler abfallende Gerade (S) führt. Für Tl^{2+} -Ionen ergibt sich der schwach ansteigende schraffierte Bereich, dessen obere und untere Begrenzung den Ionenwerten von Klemm und Pauling (Tabelle 1) entsprechen. Auch in dieser Reihe stehen die Messungen durchaus in Einklang mit Friedels Schluß auf einwertige Ionen. Freilich wirkt sich bei der hohen Rumpfelektronenzahl von Ag und Tl die Bindung zweier weiterer Elektronen an die Tl-Rümpfe auf χ_A relativ viel schwächer aus als in der Reihe Cu—Al.

IV. Silber-Blei

Auch die Löslichkeit von Blei im Silbergitter nimmt nach Raub und v. Polaczek-Wittek¹⁸⁾ oberhalb der eutektischen Temperatur stark zu; doch erreicht sie maximal nur den Wert von $\sim 2,7$ Atom-% (bei $\sim 650^\circ \text{C}$).

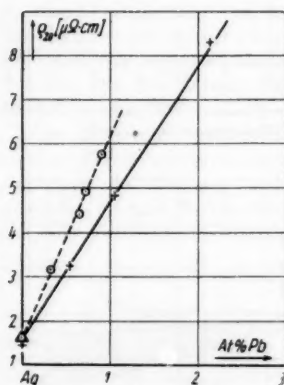


Abb. 6. Spezifischer Widerstand: Ag—Pb. \circ Messungen von Linde

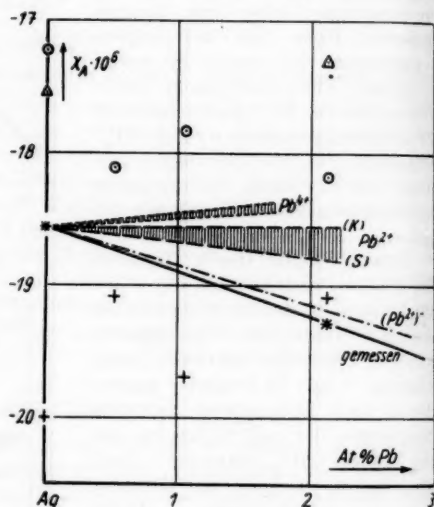


Abb. 7. χ_A in der Reihe Ag—Pb. Proben aus Ag I: \circ ungetempert; + getempert; Proben aus Ag IV: Δ ungetempert; * getempert

Schon aus diesem Grunde sind die Schlüsse auf den Zustand des gelösten Pb unsicherer als in der Reihe Ag—Tl.

Die Probestäbe wurden ebenfalls von Herrn Prof. Raub freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Zunächst wurden drei Legierungen untersucht, die aus dem gleichen Silber hergestellt waren wie die Ag—Tl-Legierungen. Die Widerstandsmessungen ergaben, wie Abb. 6 zeigt, etwa die gleiche Abweichung von Lindes Messungen. Die magnetischen Messungen an diesen ersten Probestäben ermöglichten auch nach dem Tempern und Abätzen keine sichere Aussage über die Konzentrationsabhängigkeit von χ_A (Kreuze in Abb. 7). Aus diesem Grunde wurde versucht, ein Ausgangsmaterial mit geringerem

¹⁸⁾ E. Raub u. A. v. Polaczek-Wittek, Z. Metallkde. **34**, 93 (1942).

Eisengehalt zu finden, was in der Tat gelang. Aus diesem Silber wurde ein gezogener Stab (in Abb. 7 mit Ag IV bezeichnet) und eine gegossene Legierung gemessen. Im getemperten Zustand zeigte die Probe Ag IV nur die sehr geringe Ferromagnetisierung $\sigma = 81 \cdot 10^{-6}$ die daraus hergestellte Legierung: $560 \cdot 10^{-6}$. Die beiden mit Sternen bezeichneten Meßpunkte sind also als bedeutend zuverlässiger zu betrachten als die Kreuze der ersten Probenreihe.

Wenn die Neigung dieser freilich nur durch zwei Punkte belegten Geraden die Änderung von χ_A durch Einbau von Pb-Atomen richtig darstellt, so entspricht sie, wie Abb. 7 zeigt, weder Pb^{4+} - noch Pb^{2+} -Ionen; der für die letzteren eingezeichnete Streifen ist oben durch den Klemmschen, unten durch den nach Slater berechneten Ionenwert begrenzt. Ein noch stärker diamagnetischer Beitrag des Bleis kann vielleicht mit Hilfe einer von Friedel¹⁾ für die Cu-Zn-Legierungen (vgl. weiter unten) eingeführten Überlegung folgendermaßen gedeutet werden. Sind zweifach positive Ionen in das einwertige Edelmetallgitter eingebaut, so wird die positive Überschußladung durch eine lokalisierte Elektronengasverdichtung vom Gesamtbetrag einer Elektronenladung abgeschirmt. Für diese Ladungsanhäufung ist eine veränderte effektive Masse anzunehmen, was einen diamagnetischen Effekt bewirken kann. Vermutlich entspricht die Dichteverteilung dieser Polarisationsladung etwa der Ladungsverteilung eines im Feld des Pb^{4+} gebundenen dritten Elektrons, dessen Spin freilich an das Kollektiv der Leitungselektronen gekoppelt bleibt. Man könnte dann einfach mit dem Diamagnetismus eines Pb^+ -Ions rechnen und den unkompenzierten Spin dieses Ions außer acht lassen. Die mit dieser Annahme berechnete Gerade ist in Abb. 7 mit der Bezeichnung (Pb^{2+}) eingetragen. Sie entspricht gut den beiden als am zuverlässigsten hervor gehobenen Meßpunkten (*).

Jedoch reichen der verfügbare Konzentrationsbereich und die Reinheit des Materials, das uns zur Verfügung stand, nicht aus, um aus unseren Meßergebnissen eine ganz eindeutige Aussage abzuleiten. Jedenfalls aber bewirkt Blei in Silber keinen wesentlichen paramagnetischen Effekt.

Tabelle 2
Atomsuszeptibilität von Silber: $-\chi_A \cdot 10^6$

63,8°	77,2°	82°	293° K	Autor bzw. Probenbezeichnung
		18,0	18,6	Ag IV
			19,1	Auer u. a. ¹⁹⁾
			19,4	Vogt ⁵⁾
			20,0	Ag I
			20,0	Shimizu ²⁰⁾
20,5	20,6		20,3	de Haas-van Alphen ¹²⁾
			20,5	Montgomery-Ross ²¹⁾
		20,0	21,0	Ag V
			21,2	Stephens-Evans ²²⁾
			21,6	Spencer-John ²⁾

¹⁹⁾ H. Auer, E. Riedel u. H. J. Seemann, Z. Physik **92**, 291 (1934).

²⁰⁾ Y. Shimizu, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **22**, 917 (1933).

²¹⁾ C. Montgomery u. W. Ross, Physic. Rev. **48**, 358 (1933).

²²⁾ G. O. Stephens u. E. J. Evans, Philos. Mag. **22**, 435 (1936).

Da unsere Auswertung für die beiden Reihen Ag—Tl und Ag—Pb zwei verschiedene Proben „Reinsilber“ mit merklich verschiedenem χ_A benutzt, kann man fragen, wie sich diese Werte in die aus der Literatur bekannten Angaben einordnen. Das zeigt Tabelle 2 für verschiedene Temperaturen.

De Haas und van Alphen¹²⁾ haben ihre Silberprobe auch bei 20,4° und 14,2° K gemessen und fanden innerhalb der durch erhöhte Wirbelstromdämpfung vergrößerten Fehlergrenze die gleiche Suszeptibilität wie bei 63,8 oder 77,2° K. Da ihre Probe auch keine Feldabhängigkeit aufwies, enthielt dieses Silber vermutlich weder ferro- noch paramagnetische Verunreinigungen. Auch Montgomery und Ross²¹⁾ fanden keine Feldabhängigkeit ihres Materials. Dem wahren Wert für reines Silber dürften demnach die Ergebnisse dieser beiden Untersuchungen am nächsten kommen. Die Abweichung hiervon, die unser Ag IV bei Raumtemperatur zeigt, und ebenso ihr Anwachsen mit sinkender Temperatur sprechen übereinstimmend für paramagnetische Verunreinigung. Es ist auch durchaus möglich, daß das von Auer u. a.¹⁹⁾ und von Vogt⁵⁾ untersuchte Silber etwas paramagnetisch verunreinigt war. Das in der Tabelle mit aufgeführte Ag V ist ein Silberpulver der Degussa; doch ist unsere Messung an dieser Probe insbesondere in tiefer Temperatur weniger sicher als unsere Messungen an Stäben, da das Pulver in einem Glasrohr gemessen wurde, das einen beträchtlichen feld- und temperaturabhängigen Leereffekt aufwies.

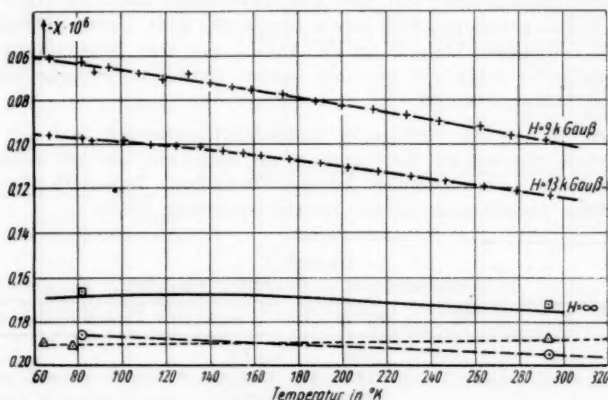


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Massenssuszeptibilität. Messungen + und extrapolierte Kurve ($H = \infty$): Ag IV mit 4% Pb. □ Ag IV rein; o Ag V (Pulver); △ nach de Haas und van Alphen

Abb. 8 zeigt noch ein Beispiel einer Messung der Temperaturabhängigkeit (Legierung: AgIV mit 4% Pb). Während die Temperatur langsam von flüssiger Luft anstieg, wurde abwechselnd bei 13 und 9 kOe gemessen. Aus den beiden interpolierten Meßkurven wurde rechnerisch die mit $H = \infty$ bezeichnete χ_{∞} -T-Kurve ermittelt. Der Verlauf der drei Kurven zeigt an,

daß die Ferromagnetisierung σ der Probe mit steigender Temperatur abnahm, was auf sehr geringe Korngröße der Fe-Verunreinigung hinweist (vgl. Mayer und Vogt²³).

VI. Weitere Legierungsreihen

Schon von Friedel¹⁾ wurden Messungen von Endo²⁴⁾ im Bereich der α -Phase von Kupfer-Zinn diskutiert. Drei Legierungen mit etwa 10, 20 und 30 Atom-% Zn ergaben einen linearen Anstieg von $|\chi_A|$. Da das Ion Zn^{2+} schwächer diamagnetisch ist als Cu^+ , das die gleiche Elektronenkonfiguration in einem schwächeren Kernladungsfeld besitzt, da andererseits kein Spinparamagnetismus eines im 4s-Zustand gebundenen Elektrons zu beobachten ist, folgert Friedel, daß der Zuwachs an Diamagnetismus der Polarisation des Elektronengases durch die positive Überschußladung der Zn^{2+} zuzuschreiben ist, wie schon bei den Ag-Pb-Legierungen erläutert wurde. In der

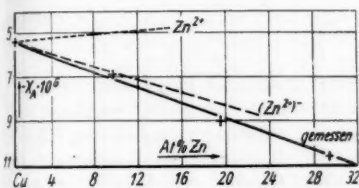


Abb. 9. χ_A in der Reihe Cu-Zn (nach Endo)

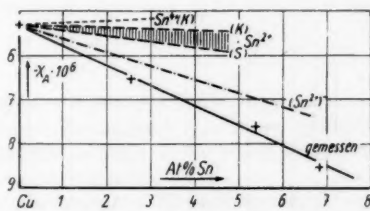


Abb. 10. χ_A in der Reihe Cu-Sn (nach Endo)

Tat läßt sich der gemessene Verlauf besser als zu erwarten durch den nach Slater berechneten Diamagnetismus der Ladungsverteilung eines 4s-Elektrons im Feld von Zn^{2+} wiedergeben (Abb. 9 (Zn^{2+})⁻).

Abb. 10 zeigt gleichfalls von Endo²⁴⁾ ausgeführte Messungen an Kupfer-Zinn und die theoretischen Möglichkeiten, die ganz denen der Reihe Ag-Pb (Abb. 7) analog sind. Die gemessene Gerade verläuft noch etwas steiler als die mit $(\text{Sn}^{2+})^-$ bezeichnete theoretische. Das ist vielleicht folgendermaßen zu deuten. Die Gerade $(\text{Sn}^{2+})^-$ ist berechnet für 3 Elektronen außerhalb des edelgasähnlichen Sn^{4+} -Ions und zwar nach der Slaterschen Methode, die für s- und p-Elektronen mit demselben Abschirmungskoeffizienten rechnet. Es ist aber plausibel, daß die Polarisationsladungswolke aus dem Elektronengas einen größeren mittleren Radius und daher auch größeren Diamagnetismus besitzt als ein gebundenes p-Elektron, insbesondere, wenn die beiden s-Zustände bereits besetzt sind.

Die Reihe Silber-Antimon wurde von Stephens u. Evans²²⁾ magnetisch untersucht. Die beiden in den engen α -Phasenbereich fallenden Messungen erlauben keine eindeutige Auswertung. Dagegen beobachteten die gleichen Autoren in der Reihe Silber-Wismut bei zwei Legierungen mit 1 und 2 Atom-

²³⁾ A. Mayer u. E. Vogt, Z. Naturforschg. **7a**, 334 (1952).

²⁴⁾ H. Endo, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **14**, 479 (1925).

prozent Bi einen sehr starken diamagnetischen Effekt ($|\Delta\chi_A| \approx 6 \cdot 10^{-6}$ je Atom-% Bi), der auch nicht annähernd durch Bi^{3+} -Ionen gedeutet werden kann. Die Änderung von χ_A ist etwa doppelt so groß, als für ein heterogenes Gemisch aus Ag und Bi zu erwarten wäre! Ein so starker Diamagnetismus im Silbergitter gelöster Bi-Atome ist ein schwer deutbarer Befund, der völlig außerhalb des nach Friedel zu erwartenden fällt.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1955.

der I

Es
reinen
bereic
messe

Di
der p
<0,5
Strom
A
12 en
steht
zweit
Anod
schw
radia
Wolf
konn

Hil/

Der Längsgradient der positiven Säule der Argonentladung in weitem Rohr

Von Karl Rademacher und Karl Wojaczek

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden für ein Entladungsrohr von 12 cm Durchmesser bei Füllung mit reinem Argon die Werte der Längsfeldstärke der positiven Säule im Druckbereich zwischen 0,8 und 4 Torr bei Strömen zwischen 0,15 und 5 A gemessen.

Diese Arbeit soll die bisher bekanntgewordenen Gradientenmessungen an der positiven Säule der Argon-Niederdruck-Entladung¹⁻³, die bei Strömen $< 0,5$ A und Rohrdurchmesser < 6 cm angestellt wurden, in Richtung auf höhere Stromstärken und größere Rohrdurchmesser ergänzen.

Abb. 1 zeigt die Konstruktion des verwendeten Entladungsrohres von 12 cm Durchmesser und 110 cm Länge. Der direkt geheizten Oxydkathode steht ein Anodenzyylinder aus Wolframblech gegenüber, in dessen Innerem eine zweite Glühkathode angeordnet ist. Eine zwischen dieser Elektrode und der Anode brennende Hilfsentladung gestattet nach Pupp⁴, anodische Störschwingungen zu unterdrücken. Zur Ausmessung des Plasmas dienen vier radial bewegliche Sonden. Ihre vom Glasmantel freien Spitzen bestanden aus Wolframdraht von 0,1 mm Durchmesser und etwa 4 mm Länge. Das Rohr konnte unter einem Heizkasten ausgeheizt und durch kurzzeitigen Betrieb

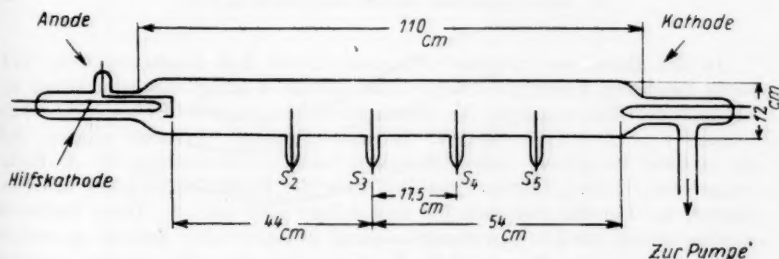


Abb. 1. Entladungsrohr

¹) A. Lompe u. R. Seeliger, Ann. Physik **15**, 300 (1932).

²) O. Groos, Z. Physik **88**, 741 (1934).

³) B. Klarfeld, Techn. Phys. USSR **5**, 725 (1938).

⁴) W. Pupp, Physik. Z. **33**, 844 (1932); Z. techn. Physik **7**, 257 (1934).

mit sehr hohen Stromstärken (etwa 30 A) von letzten Fremdgasresten befreit werden.

Zu den Messungen wurde jeweils eine Sonde S_i in die Rohrmitte gebracht und ihre Spannung U_{SiK} gegen Kathode mittels Kompensationsmethode beim Sondenstrom Null (unter Verwendung von Drehspulinstrumenten) gemessen. Die anderen Sonden blieben dabei außerhalb der Säule. Ist l der Abstand mit den Sonden S_m und S_n , wird der Längsgradient bestimmt durch $G = \frac{U_{Sm} - U_{Sn}}{l}$.

Die Meßergebnisse, der Gradient G als Funktion der Stromstärke i bei verschiedenen Drucken p , sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Die Messungen wurden dabei zwischen dem mittleren Sondenpaar S_3-S_4 durchgeführt, um möglichst weit außerhalb der Störbereiche der Elektroden zu arbeiten. Jeder Gradient wurde durch Mittelung aus 3 bis 7 Meßreihen erhalten. Auf gute Reproduzierbarkeit wurde geachtet.

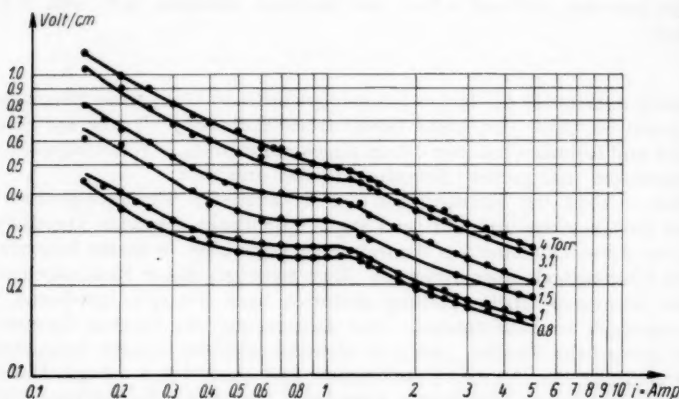


Abb. 2. Der Gradient der positiven Säule der Argonentladung als Funktion des Entladungsstromes. Parameter: Druck in Torr

In den Bereichen 0,15 bis 0,4 A und 1,5 bis 5 A lassen sich die Meßwerte darstellen durch $G = A \cdot i^{-a}$. Die Größe A hängt nur vom Druck ab, während der Wert von a für den ersten Strombereich etwa 0,4 bis 0,55 und für Ströme $i > 1,5$ A 0,35 bis 0,42 beträgt. Frühere Versuche zeigten, daß die letztere Beziehung noch Gültigkeit bis für mindestens 10 A Entladungsstrom besitzt. Einen Überblick über die Druckabhängigkeit des Gradienten im Bereich zwischen 0,2 und 4 Torr gibt Abb. 3. Diese Meßwerte wurden durch direkte Spannungsmessung zwischen den Sonden S_3 und S_4 gewonnen, also ohne Bezug auf das Kathodenpotential. Sie weichen, wie noch weiter unten angeführt wird, etwas von den indirekt gewonnenen Werten ab.

Die gemessenen Gradienten können als zuverlässig angesehen werden, wenn sie allein durch die Gasart, die Gasdichte (Druck) und die Stromstärke bestimmt sind. Es ist also zu klären, wie weit in unserem Fall a) eventuell vorhandene Verunreinigungen des Gases die Resultate beeinflussen, b) die positive Säule

homogen ist, c) Dichtebestimmungen aus dem Fülldruck durch die Gas-
erwärmung unsicher werden, d) die Meßsonden selbst und e) niederfrequente
Schwingungen bzw. laufende Schichten stören. Die Entladungsstromstärke
kann man von vornherein als ausreichend genau gemessen ansehen.

a) Reinheit

Es wurde spektralreines Argon von der Firma Norsk Hydro Elektrisk
(Norwegen) verwendet, das auch bei sehr langer Belichtung der Spektral-
platten keine Fremmlinien zeigte. Daher wurden keine zusätzlichen Reini-
gungsverfahren angewendet. Quecksilberdämpfe wurden durch Kühlfallen
mit flüssiger Luft vom Entladungsraum ferngehalten. Zur Unterdrückung
der Verunreinigungen durch die Elektroden wurde die gleiche Gasfüllung höch-
stens eine halbe Stunde lang verwendet. Vergleichsmessungen mit Argon⁵⁾,
das nach Ausweis des Spektrums noch etwas Hg-Dampf enthielt, zeigten bei
 $p = 3$ Torr für Stromstärken $i > 500$ mA gute Übereinstimmung, während
für Ströme unter 500 mA etwas kleinere Gradienten gefunden wurden. An-
scheinend modifizieren also zumindest bei nicht zu kleinen Drucken geringe
Fremdgasbeimengungen den Verlauf des Gradienten bei höheren Strom-
stärken nicht merklich.

b) Homogenität der Säule

Wenn man aus Messungen zwischen zwei verschiedenen Sondenpaaren an
verschiedenen Stellen der Säule den gleichen Gradienten bestimmt, kann man
die Homogenität als gesichert ansehen. Eine solche Überprüfung ist allerdings
in unserem Rohr, dessen Verhältnis Rohrlänge zu Rohrdurchmesser nicht sehr
groß ist, etwas schwierig, da die Vergleichssondenpaare bereits wieder im
elektroden gestörten Bereich der Säule liegen können. Es wurden für $p > 1$ Torr
im anodennahen Teil der Säule Abweichungen von nicht mehr als 5 %

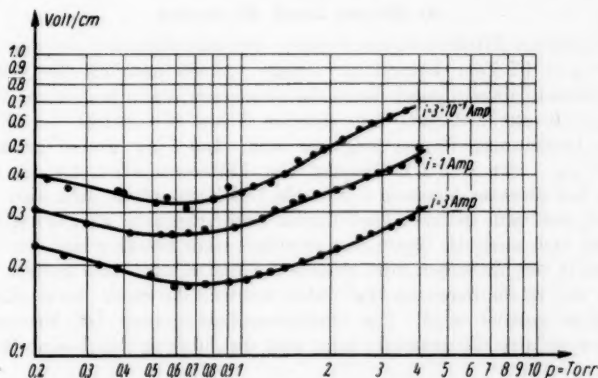


Abb. 3. Der Gradient der positiven Säule für Argon als Funktion des Druckes
(Sondenspannung direkt zwischen den Sonden S_3 und S_4 gemessen)

⁵⁾ Bezogen aus dem VEB Berliner Glühlampen-Werk.

von den angegebenen Werten gefunden. Im allgemeinen ist gegenüber dem in Rohrmitte gemessenen Gradienten der Gradient in Anodennähe kleiner, der in Kathodennähe größer. Bei Drucken $p < 1$ Torr sind die Abweichungen besonders bei Strömen von etwa 1 A größer ($\pm 15\%$). Deshalb wird hier von der Wiedergabe der Messungen für $p < 0,8$ Torr abgesehen.

e) Dichtebestimmung

Der Druck p ist für eine Niederdruckentladung nur insoweit ein physikalisch bedeutsamer Parameter, als er die mittlere Gasdichte bei brennender Entladung festzulegen gestattet. Die Gasdichte ist die gleiche wie bei der nicht brennenden Entladung, wenn sich die entsprechenden Gastemperaturen nicht wesentlich unterscheiden oder wenn zumindest die mit dem Entladungsraum kommunizierenden Volumina klein sind gegenüber dem Volumen der positiven Säule.

Im allgemeinen stieg in unserem Fall die Wandtemperatur des Entladungsrohres im Bereich der Säule nach der Zündung um weniger als etwa 30°C an. Die pro cm Säule umgesetzte Leistung L ist ja auch recht gering: Für $i < 1$ A beträgt sie im ganzen Druckbereich weniger als 0,5 W, die dazu noch auf einem Röhrenumfang von etwa 36 cm frei wird. Für $i = 200$ mA, $p = 1$ Torr ist $L = 0,08$ W. Unter diesen Umständen wird auch die mittlere Säulentemperatur nur wenig über Zimmertemperatur liegen und die Dichte praktisch gleich der Füll-dichte sein, wenn diese bei geheizten Glühwendeln gemessen wird.

Nimmt man dennoch im Extremfall eine Erhöhung der Gastemperatur der Säule um 200° an, so ergibt eine plausible Abschätzung eine Dichteänderung von weniger als 10 %. Da in dem betrachteten Bereich der Gradient mit dem Druck weniger als proportional \sqrt{p} (Abb. 3) ansteigt, ergibt ein solcher Fehler eine Ungenauigkeit von höchstens 5 % für den Gradienten.

d) Störung durch die Sonden

Hier kann ein Effekt erwähnt werden, der sich besonders bei den niedrigen Drucken $p < 1,5$ Torr bemerkbar macht. Statt nämlich die Sondennullstrompotentiale einzeln gegen Kathode zu messen, kann man auch eine Spannung $U_{SS'}$ direkt zwischen den Sonden S und S' mittels der Nullstrommethode bestimmen. Dabei zeigt es sich, daß $U_{SS'}$ immer größer ist als $U_{SK} - U_{SK}$. Für $i > 1$ A beträgt die Differenz etwa 0,1 bis 0,2 Volt. Der sich bei direkter Messung ergebende Gradient würde sich also um etwa 5 bis 10 % von dem indirekt bestimmten unterscheiden. Um denselben Wert ΔU erhöht sich auch die Spannung zwischen einer Sonde S und der Kathode, wenn man in den Zwischenraum zwischen S und K noch eine weitere Sonde S' einführt. ΔU ist demnach ein Maß dafür, wie weit die Säule durch Einführung einer Sonde gestört wird. Die Gradientenbestimmung bei Messung gegen Kathode muß also die genauere sein, weil die Störung durch eine Sonde entfällt.

e) Niederfrequente Schwingungen

In unseren Entladungen traten bei Strömen $i < 1,5$ A niederfrequente Schwingungen mit einer Frequenz von etwa 1 kHz auf, wie sie auch schon

mehrmals von anderen Autoren beschrieben worden sind^{4) 6)}. Sie konnten mittels eines Schleifenoszillographen in der Brennspannung beobachtet werden. In diesem Bereich ist also bei einem Deutungsversuch der Meßergebnisse besondere Vorsicht am Platze. Einfacher liegen die Verhältnisse für Ströme $i > 2$ A, weil sich hier in unserem Druckbereich die niederfrequenten Störschwingungen mittels der Hilfsentladung nach Pupp⁴⁾ unterdrücken lassen.

Bevor nicht noch weitere Messungen an der positiven Säule vorliegen, ist es nicht aussichtsreich, den Verlauf der gemessenen Gradienten im einzelnen deuten zu wollen.

⁶⁾ T. Donahue u. G. H. Dieke, *Physic. Rev.* **81**, 248 (1951).

Berlin, Institut für Strahlungsquellen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1955

Zur Nukleonenbindung bei statischen Zweikörperkräften

Von D. Emendörfer*)

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Mit einem dem Deuteron angepaßten phänomenologischen statischen Zweinukleonenpotential wird die Bindungsenergie des He^4 auf der Basis von Einteilchenfunktionen berechnet. Es werden Wechselwirkungsbeiträge höherer Nukleonenzustände berücksichtigt. Die Kopplung von Spin und Bahnmoment auf Grund des Tensorpotentials wird für verschiedene Dichteverläufe und Potentialreichweiten untersucht.

Seit der Diskussion der Kerneigenschaften im Rahmen des Schalenmodells¹⁾ werden unter anderem zwei Fragen gestellt: 1. Wie kommt die beobachtete Spin-Bahn-Kopplung zustande²⁻⁷⁾, und 2. in welchem Maße tragen höhere Nukleonenzustände zum Gesamtproblem bei^{3) 5) 8-10)}?

Die Spin-Bahn-Kopplung wird sich im allgemeinen aus statischen und geschwindigkeitsabhängigen Potentialbeiträgen zusammensetzen. Das einzige statische Spin-Bahn-koppelnde Potential ist das Tensorpotential. Will man die wesentlichen Züge dieser Wechselwirkung darstellen, so muß man von einer Mehrteilchenbeschreibung ausgehen, die neben der Grundkonfiguration auch Beimischungen höherer Nukleonenzustände umfaßt.

Wir vernachlässigen geschwindigkeitsabhängige Potentiale, und legen der Arbeit eine Mischung aus Zentral-, Spinaustausch- und Tensorpotential zugrunde. Am Beispiel des He^4 soll der Einfluß höherer Nukleonenzustände auf die Bindungsenergie, sowie die Spin-Bahn-Kopplungseigenschaft des Tensorpotentials untersucht werden.

Wir gehen von einer Schalenmodellnäherung aus, und bauen die Zustandsfunktion nach der Slaterschen Determinantenmethode aus Einteilchen-

*) D 93.

¹⁾ O. Haxel, J. H. D. Jensen, H. E. Sueß, Z. Physik. **128**, 295 (1950); M. Göppert-Mayer, Physic. Rev. **78**, 16 (1950).

²⁾ H. Gaus, Z. Naturforsch. **4a**, 721 (1949); **7a**, 44 (1952).

³⁾ E. P. Wigner, A. M. Feingold, Physic. Rev. **70**, 221 (1950).

⁴⁾ W. Heisenberg, Theorie des Atomkerns, Vorlesungsmanuskript (1951).

⁵⁾ K. H. Höcker, Phys. Verhandlungen **2**, 124 (1951); **2**, 14 (1952); Z. Physik **123**, 399 (1952).

⁶⁾ J. Keilson, Physic. Rev. **62**, 759 (1951).

⁷⁾ G. Eder, Acta Physica Austriaca **VII**, 91 (1953).

⁸⁾ A. M. Feingold, Dissertation, Princeton University 1952.

⁹⁾ P. G. Wakely, Physic. Rev. **90**, 724 (1953).

¹⁰⁾ B. H. Flowers, J. P. Elliott, Proc. Roy. Soc. (A) **229**, 536 (1955).

funktionen auf. Neben der Grundkonfiguration $os_{1/2}^{11}$) wird der Übergang eines $os_{1/2}$ -Nukleons in den 1 $s_{1/2}$ -Zustand, sowie der Übergang zweier $os_{1/2}$ -Nukleonen in die benachbarten $op_{1/2}$ -, $op_{3/2}$ -Schalen berücksichtigt. Berechnet wird der Anteil der höheren Zustände am Gesamtproblem und die Bindungsenergie im Grundzustand, insbesondere der Bindungsenergiebeitrag des Tensorpotentials über die verschiedenen Beimischungen, charakterisiert durch die Einteilchenzustände $(n, j = l \pm \frac{1}{2})$, in Abhängigkeit vom Verhältnis der Potentialreichweite zur Abfallbreite der Eigenfunktion.

Die Wechselwirkungspotentiale

Unter Annahme einer neutralen Wechselwirkung hat das Potential zwischen zwei Nukleonen in statischer Näherung die Form^{12) 13)}:

$$V_{12} = (1 - \frac{1}{2} g + \frac{1}{2} g \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2) V_z(r_{12}) + \gamma S_{12} V_t(r_{12}). \quad (1)$$

Als Ortsabhängigkeit nehmen wir im folgenden eine Gaußfunktion an

$$V_{z,t}(r_{12}) = -V_0 e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_{z,t}}\right)^2}.$$

Die Entwicklung¹⁴⁾ des Wechselwirkungspotentials (1) nach Kugelfunktionen bezüglich des Kernschwerpunktes

$$\begin{aligned} V_{12} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2k+1}{4\pi} V_k(r_1, r_2) P_k(\cos \alpha_{12}) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{M=-k}^{+k} V_k(r_1, r_2) Y_k^{*M}(\varphi_1, \vartheta_1) Y_k^M(\varphi_2, \vartheta_2) \end{aligned}$$

zeigt die Wechselwirkung in einer dem Schalenmodell angepaßten Form. Vernachlässigt man das Tensorpotential und bricht die Potentialentwicklung nach dem 1. Gliede ab, so ist das Wechselwirkungspotential bezüglich der Ortskoordinaten nur von r_1 und r_2 abhängig, stellt also ein reines Zentralpotential, bezogen auf den Systemschwerpunkt, dar. In dieser Näherung läßt sich für jedes Nukleon auf Grund der Hartree-Fock'schen Gleichungen¹⁵⁾ ein mittleres Potential angeben, in dem es sich unabhängig von allen übrigen bewegt; die Hartree-Fock'schen Gleichungen sind entkoppelt, da die Austauschintegrale sämtlich verschwinden. Andererseits bewirken die höheren Glieder der Potentialentwicklung im allgemeinen eine Kopplung mit einer unendlichen Folge von Einteilchenzuständen.

Bei Berücksichtigung des Tensorpotentials existiert die genannte Näherung nicht, da schon das 1. Glied der Potentialentwicklung Drehimpulsübergänge, unter Spinumklappung, bewirkt.

¹¹⁾ Die vorangestellte Zahl bedeutet die Knotenzahl der Radialeigenfunktion ohne Nullpunktsknoten.

¹²⁾ E. P. Wigner, L. Eisenbud, Proc. Nat. Acad. Wash. **27**, 281 (1941).

¹³⁾ W. Rarita, J. Schwinger, Physic. Rev. **59**, 436 (1941).

¹⁴⁾ H. A. Bethe, R. F. Bacher, Rev. mod. Physics **8** (1936).

¹⁵⁾ J. C. Slater, Technical Report Nr. 3, (1953).

Die Mittelwerte des Tensoroperators für verschiedene Spinkonfigurationen haben die Form

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1 \alpha_2 | S_{12} | \alpha_1 \alpha_2 \rangle &= \langle \beta_1 \beta_2 | S_{12} | \beta_1 \beta_2 \rangle = W_1 \\ \langle \alpha_1 \beta_2 | S_{12} | \alpha_1 \beta_2 \rangle &= \langle \beta_1 \alpha_2 | S_{12} | \beta_1 \alpha_2 \rangle = -W_1 \\ \langle \alpha_1 \beta_2 | S_{12} | \alpha_1 \alpha_2 \rangle &= -\langle \beta_1 \beta_2 | S_{12} | \alpha_1 \beta_2 \rangle = +W_2 \\ \langle \alpha_1 \alpha_2 | S_{12} | \alpha_1 \beta_2 \rangle &= -\langle \alpha_1 \beta_2 | S_{12} | \beta_1 \beta_2 \rangle = +W_2^* \\ \langle \beta_1 \beta_2 | S_{12} | \alpha_1 \alpha_2 \rangle &= W_3; \langle \alpha_1 \alpha_2 | S_{12} | \beta_1 \beta_2 \rangle = +W_3^*.\end{aligned}\quad (2)$$

Die Winkelabhängigkeit ist durch Kugelfunktionen ausgedrückt:

$$\begin{aligned}W_1 &= \frac{1}{r_{12}^2} \left\{ + \sqrt{\frac{16\pi}{5}} (r_1^2 Y_2^0(1) + r_2^2 Y_2^0(2)) - 8\pi r_1 r_2 Y_1^0(1) Y_1^0(2) + r_1^2 + r_2^2 \right\} - 1 \\ W_2 &= \frac{1}{r_{12}^2} \left\{ + \sqrt{\frac{24\pi}{5}} (r_1^2 Y_2^1(1) + r_2^2 Y_2^1(2)) - \sqrt{32} \pi r_1 r_2 (Y_1^1(1) Y_1^0(2) + Y_1^0(1) Y_1^1(2)) \right\} \\ W_3 &= \frac{1}{r_{12}^2} \left\{ + \sqrt{\frac{96\pi}{5}} (r_1^2 Y_2^2(1) + r_2^2 Y_2^2(2)) - 16\pi r_1 r_2 Y_1^1(1) Y_1^1(2) \right\}.\end{aligned}$$

Die Ortseigenfunktionen bestimmen die Gewichte der einzelnen Konfigurationen; treten die sich kompensierenden Beiträge (2) mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf, was z. B. für eine abgeschlossene Schale zutrifft, so fällt die Wirkung des Tensorpotentials im Mittel heraus¹⁶⁾. Berücksichtigt man dagegen im Ansatz für die Gesamteigenfunktion die charakteristischen Beimischungen höherer Zustände, so kommt das Tensorpotential in jedem Fall zur Wirkung. Eine angemessene Lösung für ein Tensorwechselwirkungsproblem muß daher auch Konfigurationen berücksichtigen, in denen abgeschlossene Schalen aufgebrochen sind.

Der Kerngrundzustand

Die Kopplung von Spin und Bahnmoment der Nukleonen durch das Tensorpotential zerstört die strenge Russel-Saunders-Kopplung im Kern. Gute Quantenzahlen sind nur noch J , M_J , M_T , die Parität und (bei leichten Kernen, unter Vernachlässigung des Coulombpotentials) näherungsweise T .

Der Kerngrundzustand wird im folgenden durch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten aus Einteilchenfunktionen dargestellt,

$$\Psi = \sum_{\lambda} \frac{c_{\lambda}}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\lambda}(1) & \psi_{2\lambda}(1) & \cdots & \psi_{N\lambda}(1) \\ \psi_{1\lambda}(2) & \psi_{2\lambda}(2) & \cdots & \psi_{N\lambda}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{1\lambda}(N) & \psi_{2\lambda}(N) & \cdots & \psi_{N\lambda}(N) \end{vmatrix} = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \{ \psi_{1\lambda}, \psi_{2\lambda}, \cdots, \psi_{N\lambda} \}, \quad (3)$$

wobei als Ausdruck der höheren Wechselwirkungsbeiträge auch angeregte Nukleonenzustände berücksichtigt werden.

¹⁶⁾ L. Rosenfeld, Nuclear Forces, Amsterdam (1948).

Als Näherungseigenfunktionen für die Zustände der Nukleonen im mittleren Potentialfeld werden Oszillatoreigenfunktionen angesetzt:

$$n \psi_{j=l \pm \frac{1}{2}}^{l, m_j} = U_{n, l}(r) \cdot \chi^{m_l}(t) \cdot F_{j=l \pm \frac{1}{2}}^{l, m_j}$$

n = Knotenzahl der Radialeigenfunktion ohne Nullpunktsknoten, l = Bahndrehimpulszahl, j = Gesamtspinquantenzahl, m_j bzw. m_l = Quantenzahlen der z -Komponente des Gesamtspins bzw. Isotopenspins. Der radialabhängige Anteil hat die Form

$$U_{0, l}(r) = \pi^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2^{l+2}}{(2l+1)!! r_0^3}} \left(\frac{r}{r_0}\right)^l \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2},$$

$$U_{1, l}(r) = \pi^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2^{l+3}}{(2l+3)!! r_0^3}} \left(\frac{r}{r_0}\right)^l \left[\frac{2l+3}{2} - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}.$$

Der spin- und winkelabhängige Anteil hat die Form

$$F_{j=l+\frac{1}{2}}^{l, m_j} = + \sqrt{\frac{j+m_j}{2j}} \alpha Y_l^{m_j-\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{j-m_j}{2j}} \beta Y_l^{m_j+\frac{1}{2}}$$

$$F_{j=l-\frac{1}{2}}^{l, m_j} = + \sqrt{\frac{j-m_j+1}{2j+2}} \alpha Y_l^{m_j-\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{j+m_j+1}{2j+2}} \beta Y_l^{m_j+\frac{1}{2}},$$

wobei für die Kugelfunktionen die Definition von Bethe¹⁸⁾ gilt

$$Y_l^m = + \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m \cdot e^{+im\varphi},$$

$$Y_l^{-m} = (-1)^m Y_l^{*+m}.$$

Für die Ladungseigenfunktionen gilt

$$\chi^{m_l}(t) = \begin{cases} \gamma = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & \text{für } m_l = +\frac{1}{2} \text{ (Proton)} \\ \delta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} & \text{für } m_l = -\frac{1}{2} \text{ (Neutron)}. \end{cases}$$

Abgekürzt werden die Nukleonenzustände durch $n \mathcal{L}_{j, 2m_j}^l$, bei Neutronen, bzw. durch $n \mathcal{L}_{j, 2m_j}^+$, bei Protonen, bezeichnet.

Auf Grund der Erhaltungssätze für den Gesamtspin und Isotopenspin zerfällt die Näherungsfunktion (3) in mehrere Linearkombinationen

$$\Phi_\mu = \sum_{\lambda} c_{\lambda\mu} \{\psi_{1\lambda\mu}, \psi_{2\lambda\mu} \cdots \psi_{N\lambda\mu}\}$$

mit festen $c_{\lambda\mu}$, die nach Schulden¹⁹⁾ bestimmt werden. Für die Gesamteigenfunktion gilt damit:

$$\Psi = \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu}.$$

Die Parameter C_{μ} werden mit Hilfe des Ritzschen Variationsprinzips festgelegt. Es ergibt sich

$$\sum_{r=1}^f C_r \{ \langle \Phi_{\mu} | H | \Phi_r \rangle - E \delta_{\mu r} \} = 0 \quad (4)$$

für $\mu = 0, 1, 2, \dots, f$,

wobei die Φ_{μ} als orthonormale Funktionen angenommen sind.

¹⁷⁾ $(2l+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2l+1)$.

¹⁸⁾ H. A. Bethe, Handbuch d. Physik Bd. 24, 1, 309 (1933).

¹⁹⁾ R. Schulden, Dissertation Göttingen (1953); Z. Naturforschg. 8a, 759 (1953).

Die kleinste Wurzel der Determinante dieses homogenen Gleichungssystems approximiert die Energie des Kerngrundzustandes, die zugehörigen C_μ bestimmen die energetisch günstigste Beimischung der Näherungsfunktionen Φ_μ .

Besteht der gemischte Zustand aus einem nichtentarteten Grundterm und mehreren angeregten Termen als Beimischungen, so kann man die höheren Zustände als kleine Störungen des Grundterms betrachten. Vernachlässigt man in dieser Näherung Übergänge zwischen angeregten Zuständen, so reduziert sich das Gleichungssystem (4) auf

$$\sum_{\nu=0}^f C_\nu \{ \langle \Phi_0 | H | \Phi_\nu \rangle - E \delta_{0\nu} \} = 0$$

$$\text{und} \quad C_\nu = - \frac{\langle \Phi_\nu | H | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_\nu | H | \Phi_\nu \rangle - E} C_0 \quad \text{für } \nu \geq 1,$$

woraus für den Energieeigenwert

$$E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \sum_\nu \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi_\nu \rangle \langle \Phi_\nu | H | \Phi_0 \rangle}{E - \langle \Phi_\nu | H | \Phi_\nu \rangle} \quad (5)$$

folgt.

Besteht die Beimischung nur aus 1 Term, so stimmt die störungstheoretische Näherung (5) mit dem Ergebnis des Variationsverfahrens (4) überein.

Die Matrixelemente der kinetischen Energie werden nach Bethe und Rose²⁰⁾ berechnet, die Matrixelemente der potentiellen Energie im Anschluß an Arbeiten von Slater¹⁵⁾, Talmi²¹⁾, und Elliott²²⁾, unter Verwendung der Winkelintegrale von Condon, Shortley und Fried²³⁾ 24). Siehe Anhang.

Bestimmung der Potentialkonstanten

Die Konstanten des Zweiteilchenwechselwirkungspotentials werden zweckmäßig durch empirische Daten festgelegt bei denen keine Mehrkörperkräfte mitspielen²⁵⁾. Wir bestimmen daher die Potentialkonstanten aus den Deuteron-Eigenschaften. — Nimmt man einfachheitshalber für Zentral-, Spinaustausch- und Tensorpotential gleiche Reichweiten an, sowohl im Triplettzustand als auch im Singulettzustand, so kann man aus der Deuteronbindungsenergie im Triplettzustand (E_{0t}) und Singulettzustand (E_{0s}) und aus magnetischem Moment und Quadrupolmoment die 4 Potentialkonstanten $r_z = r_t$, V_0 , γ und g bestimmen.

Empirische Daten des Deuterons:

Bindungsenergie	$E_{0t} = -2,2 \text{ MeV}^{26)}$, $E_{0s} = +0,064 \text{ MeV}^{26)}$.
Magnetisches Moment	$\mu = 0,857 \text{ KM}^{27)}$,
Quadrupolmoment	$Q = 2,74 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2^{27)}$.

²⁰⁾ H. A. Bethe, M. E. Rose, *Physic. Rev.* **51**, 283 (1937).

²¹⁾ I. Talmi, *Helv. phys. Acta* **XXV**, 185 (1952); *Physic. Rev.* **89**, 1065 (1953).

²²⁾ J. P. Elliott, *Proc. Roy. Soc. (A)* **218**, 345 (1953).

²³⁾ E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge 1935.

²⁴⁾ G. H. Shortley, B. Fried, *Physic. Rev.* **54**, 739 (1938).

²⁵⁾ A. Florian, P. Urban, K. Wildermuth, *Z. Naturforsch.* **9a**, 748 (1954).

²⁶⁾ S. Flügge, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **26**, 168 (1952).

²⁷⁾ P. F. A. Klinkenberg, *Rev. mod. Physics* **24**, 63 (1952).

Wir führen die Deuteronrechnung nach dem Variationsverfahren (4) durch, mit einer aus Oszillatorfunktionen aufgebauten Näherungseigenfunktion

$${}^3\psi = \frac{U}{r} {}^3F_1^{0,1} + \frac{W}{r} {}^3F_1^{2,1}$$

mit

$$\frac{U}{r} = A \cdot 2 \cdot \pi^{-\frac{1}{4}} \cdot r_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2},$$

$$\frac{W}{r} = B \cdot 4 \cdot \pi^{-\frac{1}{4}} r_0^{-\frac{7}{2}} 15^{-\frac{1}{2}} r^2 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2},$$

$${}^3F_1^{0,1} = \alpha_1 \alpha_2 Y_0^0,$$

$${}^3F_1^{2,1} = \sqrt{\frac{3}{5}} \beta_1 \beta_2 Y_2^2 + \sqrt{\frac{3}{20}} (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2) Y_2^1 + \frac{1}{\sqrt{10}} \alpha_1 \alpha_2 Y_2^0$$

und der Normierungsbedingung

$$A^2 + B^2 = 1. \quad (6)$$

Im Triplettzustand gilt für die Gesamtenergie

$$\int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{m} \Delta + V_{12} \right) \psi d\tau$$

mit

$$\int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{m} \Delta \right) \psi d\tau = \left(\frac{3}{2} A^2 + \frac{7}{2} B^2 \right) \frac{\hbar^2}{m r_0^2}$$

$$\begin{aligned} \int \psi^* V_{12} \psi d\tau = & -V_0 \int U^* e^{-\left(\frac{r}{r_2}\right)^2} U dr - 2\sqrt{2} \gamma V_0 \int W^* e^{-\left(\frac{r}{r_t}\right)^2} U dr \\ & - V_0 \int W^* e^{-\left(\frac{r}{r_t}\right)^2} W dr - 2\sqrt{2} \gamma V_0 \int U^* e^{-\left(\frac{r}{r_t}\right)^2} W dr \\ & + 2\gamma V_0 \int W^* e^{-\left(\frac{r}{r_t}\right)^2} W dr, \end{aligned}$$

wobei

$$\int U^* e^{-\left(\frac{r}{r_2}\right)^2} U dr = \frac{\varepsilon_z^{3/2}}{(\varepsilon_z + 1)^{1/2}} A^2, \quad \varepsilon_z^{1/2} = \frac{r_z}{r_0},$$

$$\int W^* e^{-\left(\frac{r}{r_t}\right)^2} W dr = \frac{\varepsilon_t^{7/2}}{(\varepsilon_t + 1)^{1/2}} B^2, \quad \varepsilon_t^{1/2} = \frac{r_t}{r_0},$$

$$\int W^* e^{-\left(\frac{r}{r_t}\right)^2} U dr = \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{\varepsilon_t^{5/2}}{(\varepsilon_t + 1)^{1/2}} A \cdot B.$$

Das Ritzsche Verfahren führt auf die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \left\{ + \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - V_0 \frac{\varepsilon_z^{3/2}}{(\varepsilon_z + 1)^{1/2}} + E_{0t} \right\} A + \left\{ - 2\sqrt{2} \gamma V_0 \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{\varepsilon_t^{5/2}}{(\varepsilon_t + 1)^{1/2}} \right\} B = 0, \\ \left\{ - 2\sqrt{2} \gamma V_0 \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{\varepsilon_t^{5/2}}{(\varepsilon_t + 1)^{1/2}} \right\} A + \left\{ + \frac{7}{2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - V_0 \frac{\varepsilon_t^{7/2}}{(\varepsilon_t + 1)^{1/2}} + \right. \\ \left. 2\gamma V_0 \frac{\varepsilon_t^{7/2}}{(\varepsilon_t + 1)^{1/2}} + E_{0t} \right\} B = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

woraus für den Energieeigenwert E_{0t}

$$\left\{ + \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - V_0 \frac{r_t^2}{(r_0^2 + r_t^2)^{3/2}} + E_{0t} \right\} \cdot \left\{ + \frac{7}{2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - V_0 \frac{r_t^2}{(r_0^2 + r_t^2)^{3/2}} + 2 \gamma V_0 \frac{r_t^2}{(r_0^2 + r_t^2)^{3/2}} + E_{0t} \right\} - \frac{24}{5} \gamma^2 V_0^2 \frac{r_t^{10}}{(r_0^2 + r_t^2)^5} = 0. \quad (8)$$

folgt, mit $r_s = r_t$.

Über die Abfallbreite r_{0t} der Eigenfunktion wird so verfügt, daß $E_{0t}(r_{0t})$ minimal wird: $\frac{\partial E_{0t}}{\partial r_{0t}} = 0$; dies führt auf:

$$3 \left\{ - \frac{\hbar^2}{m r_0^2} + V_0 \frac{\varepsilon^{3/2}}{(\varepsilon + 1)^{3/2}} \right\} \cdot \left\{ + \frac{7}{2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - V_0 (1 - 2 \gamma) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} \right)^{3/2} + E_{0t} \right\} + 7 \cdot \left\{ + \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - V_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} \right)^{3/2} + E_{0t} \right\} \cdot \left\{ - \frac{\hbar^2}{m r_0^2} + V_0 (1 - 2 \gamma) \frac{\varepsilon^{3/2}}{(\varepsilon + 1)^{3/2}} \right\} + 48 \gamma^2 V_0^2 \frac{\varepsilon^5}{(\varepsilon + 1)^5} = 0. \quad (9)$$

Im Singulettzustand gilt für die Gesamtenergie²⁸⁾

$$E_{0s} = \int \Psi^* \left(- \frac{\hbar^2}{m} \Delta + V_{12} \right) \Psi d\tau = + \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m r_0^2} - V_0 (1 - 2 g) \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_s + 1} \right)^{3/2}. \quad (10)$$

Aus der Minimumsbedingung $\frac{\partial E_{0s}}{\partial r_{0s}} = 0$ und $E_{0s} \approx 0$ folgt für die Abfallbreite der Singulett-Eigenfunktion:

$$r_{0s} = \sqrt{2} r_z. \quad (11)$$

Für das magnetische Moment des Deuterons gilt:

$$\mu_D = \mu_n + \mu_p - \frac{3}{2} \left(\mu_n + \mu_p - \frac{1}{2} \right) B^2,$$

woraus

$$B^2 \approx 0,039 \quad (12)$$

folgt.

Die Formel für μ_D wird noch durch verschiedene, bisher nur grob untersuchte, Einflüsse, z. B. relativistische, korrigiert. Die Beimischung kann sich dabei in den Grenzen

$$0,02 \leq B^2 \leq 0,06$$

ändern²⁹⁾.

Für das Quadrupolmoment des Deuterons gilt:

$$Q = \int \Psi^* \frac{1}{4} (3 \cos^2 \vartheta - 1) r^2 \Psi d\tau = \frac{1}{\sqrt{50}} \int_{r=0}^{\infty} r^2 U \cdot W \cdot dr - \frac{1}{20} \int_{r=0}^{\infty} W^2 r^2 dr,$$

²⁸⁾ Der Singulettzustand ist kein gebundener Zustand; da $E_{0s} \approx 0$ MeV wird er aber trotzdem näherungsweise mit Oszillatoreigenfunktionen behandelt⁴⁾.

²⁹⁾ J. M. Blatt, V. F. Weisskopf, Theoretical Nuclear Physics, New York (1952).

mit

$$\int_0^{\infty} r^2 U \cdot W dr = A \cdot B \cdot \frac{\sqrt{15}}{2} r_0^2,$$

(8)

$$\int_0^{\infty} r^2 W^2 dr = B^2 \cdot \frac{7}{2} r_0^2$$

also

$$Q = r_0^2 \left(+ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{10}} A \cdot B - \frac{7}{40} B^2 \right). \quad (13)$$

 $E_{0t}(r_{0t})$ Da A und B durch (6) und (12) festliegen, folgt aus (13) für r_{0t} :

$$r_{0t} = 2,43 \cdot 10^{-13} \text{ cm}. \quad (14)$$

Die Gln. (7), (8) und (9) stellen, mit den festen Werten für A , B , r_{0t} und E_{0t} , Bestimmungsgleichungen für die Potentialweite $r_z = r_t$ und die Potentialtiefen V_0 und $\gamma \cdot V_0$ dar. Es ergibt sich:

$$r_z = r_t = 2,41 \cdot 10^{-13} \text{ cm}, \quad V_0 = 33,5 \text{ MeV}, \quad \gamma = + 0,412.$$

Nimmt man für die Singulett-Wechselwirkung dieselbe Potentialweite an wie für die Triplett-Wechselwirkung, so erhält man aus (10), mit $E_{0s} \approx 0$ und der Bedingung (11)

$$g = + 0,072. \quad (10)$$

breite

Das Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential hat damit die Form:

$$V(r_{12}) = -V_0 \left(1 - \frac{1}{2} g + \frac{1}{2} \vec{\sigma}_1 \vec{\sigma}_2 + \gamma S_{12} \right) e^{-(r_{12}/r_z)} \quad (15)$$

$$r_z = r_t = 2,41 \cdot 10^{-13} \text{ cm}, \quad V_0 = 33,5 \text{ MeV}, \quad \gamma = + 0,412, \quad g = 0,082.$$

Der Grundzustand des Kerns ${}^4\text{He}$

Empirische Daten des He^4 :

Bindungsenergie $E_{\text{He}^4} = 28,2 \text{ MeV}^{29)}$, Spin $J = 0$, magnetisches Moment $\mu = 0$, Quadrupolmoment $Q = 0$, +Parität, gleiche Protonen- und Neutronenzahl, also $M_T = 0$, und schließlich $T = 0$, da T (Isotopenspin) im Grundzustand den kleinstmöglichen Wert annimmt.

Die Grundkonfiguration besteht aus den vollen s -Schalen bei Protonen und Neutronen:

$$\Phi_0 = \{0 s_{11}^+ 0 s_{1-1}^+ 0 s_{11}^0 0 s_{1-1}^0\}.$$

Übergänge einzelner Nukleonen in höhere Zustände erfolgen aus Paritätsgründen nach der Auswahlregel

$$\sum_i \Delta l_i = 0, \pm 2, \dots$$

Die energetisch günstigsten Beimischungen zur Grundkonfiguration bestehen danach in Übergängen eines $0 s_{1/2}$ -Nukleons in die $1 s_{1/2}$ -, $0 d_{3/2}$ -, $0 d_{5/2}$ -Schalen und in Übergängen zweier $0 s_{1/2}$ -Nukleonen in die benachbarten $0 p_{3/2}$ -,

$0\ p_{1/2}$ -Schalen.

$$\begin{array}{r} \text{-----} \\ \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \begin{array}{l} 0\ d_{3/2} \\ 1\ s_{1/2} \\ 0\ d_{5/2} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \begin{array}{l} 0\ p_{3/2} \\ 0\ p_{5/2} \end{array}$$

$$\text{-----} \quad 0\ s_{3/2}$$

Termschema für Nukleonen nach dem Schalenmodell (P. F. A. Klinkenberg²⁸)

Die Besetzung eines $0\ d_{1/2}$ - oder $0\ d_{3/2}$ -Terms widerspricht aber dem Erhaltungssatz für J^2 ; die entsprechenden Mischungskoeffizienten sind sämtlich Null. Mehrfachbesetzungen des $0\ d_{1/2}$ -, $0\ d_{3/2}$ -Terms und Übergänge in höhere Zustände sind energetisch ungünstiger und werden daher unterdrückt.

Bei Bestimmung der zulässigen Linearkombinationen im Sinne der Erhaltungssätze für den Gesamtspin und Isotopenspin zerfallen die genannten Beimischungen in 6 orthogonale Funktionsgruppen:

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \left[+ \left\{ 1\ s_{11}^+ 0\ s_{1-1}^+ 0\ s_{11}^0 0\ s_{1-1}^0 \right\} + \left\{ 0\ s_{11}^+ 1\ s_{1-1}^+ 0\ s_{11}^0 0\ s_{1-1}^0 \right\} \right. \\ \left. + \left\{ 0\ s_{11}^+ 0\ s_{1-1}^+ 1\ s_{11}^0 0\ s_{1-1}^0 \right\} + \left\{ 0\ s_{11}^+ 0\ s_{1-1}^+ 0\ s_{11}^0 1\ s_{1-1}^0 \right\} \right]$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[+ \left\{ 0\ p_{33}^+ 0\ p_{3-3}^+ 0\ s_{11}^0 0\ s_{1-1}^0 \right\} + \left\{ 0\ s_{11}^+ 0\ s_{1-1}^+ 0\ p_{33}^0 0\ p_{3-3}^0 \right\} \right. \\ - \left\{ p_{31}^+ \quad p_{3-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} - \left\{ s_{11}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad p_{31}^0 \quad p_{3-1}^0 \right\} \\ + \frac{1}{2} \left\{ p_{33}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{3-3}^0 \right\} + \frac{1}{2} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{3-3}^+ \quad p_{33}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} \\ - \frac{1}{2} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{33}^+ \quad p_{3-3}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} - \frac{1}{2} \left\{ p_{3-3}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{33}^0 \right\} \\ - \frac{1}{2} \left\{ p_{31}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{3-1}^0 \right\} - \frac{1}{2} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{3-1}^+ \quad p_{31}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} \\ + \frac{1}{2} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{31}^+ \quad p_{3-1}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} + \frac{1}{2} \left\{ p_{3-1}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{31}^0 \right\} \left. \right]$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{10}} \left[- \left\{ p_{33}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{3-3}^0 \right\} - \left\{ s_{11}^+ \quad p_{3-3}^+ \quad p_{33}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} \right. \\ - \left\{ s_{11}^+ \quad p_{33}^+ \quad p_{3-3}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} - \left\{ p_{3-3}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{33}^0 \right\} \\ - \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ p_{33}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad p_{3-1}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} - \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ p_{3-1}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad p_{33}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} \\ - \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{3-3}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{31}^0 \right\} - \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{31}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{3-3}^0 \right\} \\ + \frac{4}{3} \left\{ p_{31}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad p_{31}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} + \frac{4}{3} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{3-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{3-1}^0 \right\} \\ + \frac{1}{3} \left\{ p_{31}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{3-1}^0 \right\} + \frac{1}{3} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{3-1}^+ \quad p_{31}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} \\ + \frac{1}{3} \left\{ s_{11}^+ \quad p_{31}^+ \quad p_{3-1}^0 \quad s_{1-1}^0 \right\} + \frac{1}{3} \left\{ p_{3-1}^+ \quad s_{1-1}^+ \quad s_{11}^0 \quad p_{31}^0 \right\} \left. \right]$$

 $\phi_4 =$
 $\phi_5 =$
 $\phi_6 =$

Für

rela
beso
auf

so l

hält

eige

bre

Ges

bed

Ke

abl

rad

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[+ \begin{Bmatrix} p_{11}^+ & p_{1-1}^+ & s_{11}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & s_{1-1}^+ & p_{11}^0 & p_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \right. \\
+ \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} p_{11}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{1-1}^0 \end{Bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{1-1}^+ & p_{11}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \\
\left. - \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{11}^+ & p_{1-1}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} p_{1-1}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{11}^0 \end{Bmatrix} \right]$$

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[+ \begin{Bmatrix} p_{11}^+ & s_{1-1}^+ & p_{11}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \right. \\
+ \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} p_{11}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{1-1}^0 \end{Bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{1-1}^+ & p_{11}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \\
\left. + \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{11}^+ & p_{1-1}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} - \frac{1}{2} \begin{Bmatrix} p_{1-1}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{11}^0 \end{Bmatrix} \right]$$

$$\Phi_6 = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[+ \begin{Bmatrix} p_{31}^+ & s_{1-1}^+ & p_{11}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} p_{11}^+ & s_{1-1}^+ & p_{31}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \right. \\
- \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{3-1}^+ & s_{11}^0 & p_{1-1}^0 \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{3-1}^0 \end{Bmatrix} \\
- \begin{Bmatrix} p_{31}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{1-1}^0 \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{1-1}^+ & p_{31}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \\
+ \begin{Bmatrix} p_{11}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{3-1}^0 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{3-1}^+ & p_{11}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \\
- \sqrt{3} \begin{Bmatrix} p_{33}^+ & s_{1-1}^+ & p_{1-1}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} - \sqrt{3} \begin{Bmatrix} p_{1-1}^+ & s_{1-1}^+ & p_{33}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} \\
+ \sqrt{3} \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{3-3}^+ & s_{11}^0 & p_{11}^0 \end{Bmatrix} + \sqrt{3} \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{11}^+ & s_{11}^0 & p_{3-3}^0 \end{Bmatrix} \\
- \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{31}^+ & p_{1-1}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} p_{1-1}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{31}^0 \end{Bmatrix} \\
\left. + \begin{Bmatrix} s_{11}^+ & p_{11}^+ & p_{3-1}^0 & s_{1-1}^0 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} p_{3-1}^+ & s_{1-1}^+ & s_{11}^0 & p_{11}^0 \end{Bmatrix} \right].$$

Für die Kerneigenfunktion gilt damit:

$$\Psi = \sum_{\mu=0}^6 C_{\mu} \Phi_{\mu}.$$

Da sämtliche Beimischungen weit vom Grundterm getrennt liegen, also relativ zum Grundterm mit geringer Wahrscheinlichkeit auftreten werden, beschränken wir uns bei Berechnung der Bindungsenergie und Beimischungen auf die störungstheoretische Näherung (5).

Liegt die Art der Näherungseigenfunktionen und die Potentialform fest, so hängen die Matricelemente der potentiellen Energie nur noch vom Verhältnis $\varepsilon_{z,t}^{1/2} = \frac{r_{z,t}}{r_0}$ der Potentialreichweite zur Abfallbreite der Nukleoneigenfunktionen ab (siehe Anhang). $r_{z,t}$ ist durch (15) gegeben. Die Abfallbreite r_0 kann bei Kenntnis der wirklichen Kernkräfte durch Variation der Gesamtenergie festgelegt werden. Da die Zweikörperkräfte die Absättigungsbedingung gewöhnlich nicht erfüllen⁴⁾, führt eine r_0 -Variation zu stabilen Kernen mit einem Radius von $R \approx 1,5 \cdot 10^{-13}$ cm (siehe z. B. Abb. 2), unabhängig von der Nukleonenzahl A ²³⁾, wogegen empirisch für den Kernradius $R = 1,4 \cdot A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ cm gilt.

Man nimmt an, daß Mehrkörperkräfte das Zusammenfallen des Kerns verhindern. Nach Wild und Wildermuth³⁰⁾ scheint es plausibel anzunehmen,

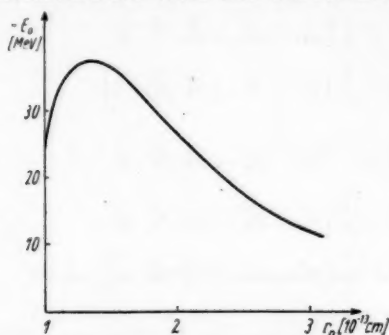


Abb. 1. Bindungsenergie E_0 des He^4 (ohne höhere Wechselwirkungsbeiträge) bei Variation der Abfallbreite r_0 der Eigenfunktion. Der Rechnung liegt das Potential (15) zugrunde.

daß die Mehrkörperkräfte bei den mittleren Nukleonabständen im Kern keine wesentliche Rolle spielen, jedoch abrupt anwachsen, wenn die Nukleonen näher zusammenrücken. Solange man die Mehrkörperkräfte nicht explizit in die Rechnung einführt, wird man als 0-te Näherung ihrer Wirkung den Kernradius R empirisch vorgeben. Für He^4 gilt:

$$R_{\text{He}^4} = 1,4 \cdot 4^{1/3} \cdot 10^{-13} \text{ cm} \\ \approx 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}.$$

Die Anpassung der Abfallbreite r_0 der Nukleoneneigenfunktionen an den empirischen Kernradius R wird in der Literatur unterschiedlich ausgeführt⁴⁾⁸⁾³¹⁾:

Anpassungsstelle	Bestimmungsgleichung für die Abfallbreite bei He^4 (Grundkonfiguration)
1. Wendepunkt in der Dichteverteilung	$r_0 = \sqrt{2} R$
2. Abfall der Dichte auf $1/e$	$r_0 = R$
3. Dichteabfall des äußeren Nukleons auf $1/4$ des letzten Maximums	$e^{-(R/r_0)^2} = 1/4$

Es gilt $r_{03} > r_{02} > r_{01}$, mit $r_{02\text{He}^4} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$. Wir legen der folgenden Rechnung die mittlere Abfallbreite r_{02} zugrunde.

Mit $r_0 = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ und den Potentialkonstanten (15) erhält man folgende Werte für die Matrixelemente:

Tabelle 1
Diagonalelemente

Matrixelement	Beitrag des Zentral- und Spinaustausch-Potentials	Beitrag des Tensorpotentials	kinetische Energie
H_{00}	-42,34 MeV	0 MeV	+19,28 MeV
H_{11}	-34,51	0	+27,85
H_{22}	-33,95	-0,79	+27,85
H_{33}	-30,38	-1,19	+27,85
H_{44}	-33,05	-1,59	+27,85
H_{55}	-28,61	+10,60	+27,85
H_{66}	-31,98	-3,47	+27,85

$$\text{mit } H_{ik} = \langle \Phi_i | H | \Phi_k \rangle$$

³⁰⁾ W. Wild, K. Wildermuth, Z. Naturforschung **9a**, 799 (1954).

³¹⁾ W. J. Swiatecki, Proc. Roy. Soc. (A) **205**, 238 (1951).

Die Transformation auf das Schwerpunktsystem wurde durch Abziehen der kinetischen Energie $\frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{m r_0^2}$ berücksichtigt. Für den Grundterm gilt dies streng, für die Beimischungen nur näherungsweise³²⁾.

Tabelle 2
Übergangselemente

Matricelement	Beitrag des Zentral- und Spinaustausch-Potentials	Beitrag des Tensorpotentials	kinetische Energie
H_{01}	-16,21 MeV	0 MeV	+10,50 MeV
H_{02}	+4,92	0	0
H_{03}	-4,38	-0,67	0
H_{04}	+3,48	0	0
H_{05}	-1,38	-2,13	0
H_{06}	-5,55	+1,06	0

Für die Bindungsenergie E_0 im Grundzustand ergibt sich in der genannten Näherung (5)

$$E_0 = H_{00} + \sum_{\mu=1}^6 \frac{|H_{0\mu}|^2}{E_0 - H_{\mu\mu}}$$

$$E_0 = -28,5 \text{ MeV.}$$

Die in der Rechnung vernachlässigte Coulombenergie bewirkt eine Korrektur von der Größe +1 MeV³³⁾. Die mittlere Abfallbreite $r_0 = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ führt also für das Potential (15) zu einer relativ guten Übereinstimmung mit der gemessenen Bindungsenergie.

Die Beiträge der höheren Zustände zur Bindungsenergie, und die Anteile C_μ^2 der Beimischungen am Gesamtzustand sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3

μ	Beimischung	$\Delta E_\mu (\text{MeV})$	C_μ	C_μ^2
0	—	-23,06	+0,897	0,805
1	$1 \frac{1}{2}$	-1,49	+0,234	0,055
2	$p \frac{1}{2}$	-1,12	-0,205	0,042
3	$p \frac{3}{2}$	-1,02	+0,183	0,033
4	$p \frac{5}{2}$	-0,56	-0,144	0,021
5	$p \frac{7}{2}$	-0,32	+0,083	0,007
6	$p \frac{1}{2} \quad p \frac{3}{2}$	-0,96	+0,193	0,037

Die höheren Zustände tragen mit insgesamt 5,5 MeV, also $\approx 19\%$ zu der berechneten Bindungsenergie E_0 bei. Der Anteil $\sum_{\mu=1}^6 C_\mu^2$ der beigemischten Funktionen am Gesamtzustand beträgt ebenfalls 19%. — Unter den p -Beimischungen überwiegen die $p_{1/2}$ -Terme ($\mu = 2,3$), dann folgen die gemischten $p_{1/2} - p_{3/2}$ ($\mu = 6$) und schließlich die $p_{3/2}$ -Terme ($\mu = 4,5$). Die Bevorzugung der $p_{1/2}$ -Zustände vor den $p_{3/2}$ -Zuständen ist im Einklang mit der empirischen Termfolge.

³²⁾ J. P. Elliott, T. H. Skyrme, Proc. Roy. Soc. (A) **232**, 561 (1955).

³³⁾ J. Irving, Proc. Phys. Soc. (A) **66**, 17 (1953).

Wir betrachten im einzelnen die Wirkung des Zentral- und Tensor-Potentials. Aus der Tabelle 1 der Diagonalelemente ist zu ersehen, daß die Beiträge des Tensorpotentials im allgemeinen klein gegen die des Zentralpotentials sind. Das Tensorpotential hat aber schon dadurch merklichen Einfluß auf die Gesamtenergie, daß es den Anteil des Zentralpotentials bei der Anpassung der Potentialkonstanten am Deuteron stark herabdrückt³⁴⁾.

In der Grundkonfiguration und der Φ_1 -Beimischung fallen die Tensorpotentialbeiträge nach (2) im Mittel heraus. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen, ist das Tensorpotential in den $p_{1/2}$ -Beimischungen ($\mu = 2,3$) stets anziehend, dagegen in den $p_{1/2}$ -Beimischungen. ($\mu = 4,5$) teilweise anziehend (Φ_4), teilweise abstoßend (Φ_5). Die Abstoßung im Matrixelement H_{55} überwiegt dabei die Anziehung im Matrixelement H_{44} .

Aus der Zusammensetzung entsprechender Matrixelemente für die $p_{1/2}$ -Beimischung

	H_{33}		H_{55}	
	Zentralpotential	Tensorpotential	Zentralpotential	Tensorpotential
ss -Wechselwirkung	- 7,69 MeV	0 MeV	- 7,69 MeV	0 MeV
sp -Wechselwirkung	-18,57	-1,24	-16,89	+10,07
pp -Wechselwirkung	- 4,12	+0,05	- 4,03	+ 0,53

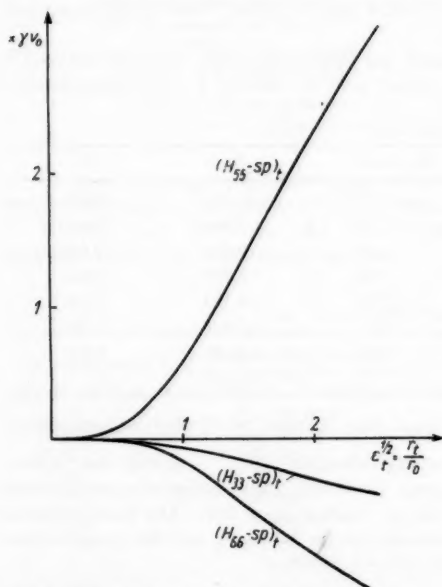


Abb. 2. Beitrag des Tensorpotentials zur sp -Wechselwirkung in den Diagonalelementen H_{33} , H_{55} und H_{44}

ersieht man, daß der charakteristische Unterschied zwischen $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Beimischung von den Tensorpotentialbeiträgen zur sp -Wechselwirkung herrührt.

In den Matrixelementen H_{22} und H_{44} gibt das Tensorpotential nach (2) keinen Beitrag zur sp -Wechselwirkung.

In Abb. 2 ist der Anteil des Tensorpotentials an der H_{33} - und H_{55} - sp -Wechselwirkung in Funktion von $\epsilon_t^{1/2} = \frac{r_t}{r_0}$ dargestellt. Das Vorzeichen dieses Anteils stimmt für alle Werte von $\frac{r_t}{r_0}$ mit dem Vorzeichen der empirisch geforderten Spin-Bahn-Koppelung überein.

³⁴⁾ E. Gerjuoy, J. Schwinger, Physic. Rev. **61**, 138 (1942).

Der relativ große Beitrag des Tensorpotentials zur H_{55} -Wechselwirkung kann an Hand der Mittelwerte des Tensorpotentials für verschiedene Spin-konfigurationen (2) veranschaulicht werden. Nach (2) sind die Tensorpotentialbeiträge

$$\langle \alpha \alpha | V^t | \alpha \alpha \rangle \quad \text{und} \quad \langle \alpha \beta | V^t | \alpha \beta \rangle \quad (16)$$

für Konfigurationen, die sich nur durch die Orientierung eines Nukleonenspins unterscheiden, entgegengesetzt gleich. — Die $p_{1/2}$ -Beimischungen ($\mu = 2, 3$) sind nun Kombinationen folgender 6 Spin-Bahn-Eigenfunktionen αY_1^1 , βY_1^{-1} , βY_1^1 , αY_1^{-1} , αY_1^0 , βY_1^0 . In den $p_{1/2}$ -Beimischungen treten dagegen wegen des kleineren Nukleonenspins lediglich die 4 Terme βY_1^1 , αY_1^{-1} , βY_1^0 , αY_1^0 auf, während αY_1^1 und βY_1^{-1} ausfallen. Dies ist nach (16) gerade der Grund, weshalb sich die Tensorpotentialbeiträge in den $p_{1/2}$ -Beimischungen weniger gegenseitig kompensieren als in den $p_{3/2}$ -Beimischungen.

Aus der Tabelle 2 der Übergangselemente ist zu ersehen, daß das Zentralpotential über die $p_{1/2}$ -Beimischungen ($\mu = 2, 3$) stärker zum Gesamtzustand beiträgt als über die $p_{1/2}$ -Beimischungen ($\mu = 4, 5$). Dies hängt mit der größeren Realisierungsmöglichkeit des Gesamtspins $J = 0$ durch Nukleonen mit $j = 3/2$ gegenüber solchen mit $j = 1/2$ zusammen. Das Tensorpotential wirkt bei den genannten Potential- und Kern-Konstanten in den Übergangselementen H_{03} und H_{05} mit demselben Vorzeichen aber umgekehrten Beträgen wie das Zentral-Potential, begünstigt also die $p_{1/2}$ -Zustände. — Das Vorzeichen des Tensorpotentialbeitrages schlägt jedoch bei höheren r_0 -Werten um (Abb. 3), während das Vorzeichen des Zentralpotentialbeitrages erhalten bleibt. Das Tensorpotential schwächt nun die Wirkung des Zentralpotentials in dem Übergangselement H_{03} stärker als in dem Übergangselement H_{05} , was einer Bevorzugung des $p_{1/2}$ -Terms durch das Tensorpotential gleichkommt.

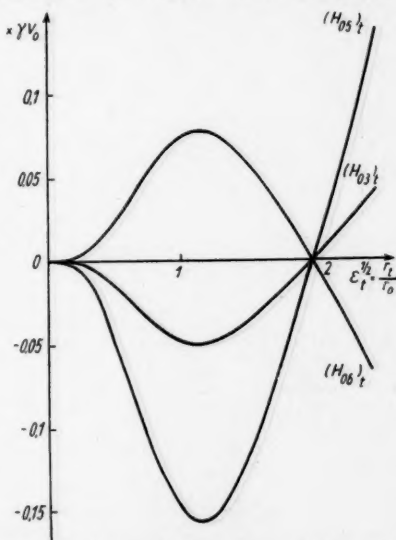


Abb. 3. Beitrag des Tensorpotentials zu den Übergangselementen H_{00} , H_{03} und H_{05} .

Die aus Diagonal- und Übergangs-Elementen resultierenden Beiträge des Tensorpotentials zur Gesamtenergie sind in Abb. 4 für die Potentialkonstanten (15) und verschiedene Abfallbreiten r_0 der Eigenfunktion dargestellt.

Für $(\Delta E_{\sigma j})_t$ gilt:

$$\begin{aligned} (\Delta E_{1s,1/2})_t &= 0 \\ (\Delta E_{p,1/2})_t &= (\Delta E_2)_t + (\Delta E_3)_t \\ (\Delta E_{p,3/2})_t &= (\Delta E_4)_t + (\Delta E_5)_t \\ (\Delta E_{p_{3/2}, p_{1/2}})_t &= (\Delta E_6)_t, \end{aligned} \quad (17)$$

mit

$$(\Delta E_{\mu})_t = (\Delta E_{\mu})_{z+t} - (\Delta E_{\mu})_z \quad (18)$$

und

$$\Delta E_{\mu} = \frac{|H_{0\mu}|^2}{E_0 - H_{\mu\mu}},$$

wobei in $(\Delta E_{\mu})_z$ sämtliche Tensorpotentialbeiträge in den Diagonal- und Übergangselementen gleich Null gesetzt sind. Für E_0 wurde die experimentelle Bindungsenergie $E_0 = 28,2$ MeV eingesetzt.

Für kleines $\varepsilon_t^{1/2} = \frac{r_t}{r_0}$, d. h. großes r_0 , bewirkt das überwiegende Übergangselement $(H_{05})_t$, Abb. 3, daß die $p_{1/2}$ -Zustände am stärksten zur Bindungsenergie beitragen. Nachdem $(H_{05})_t$

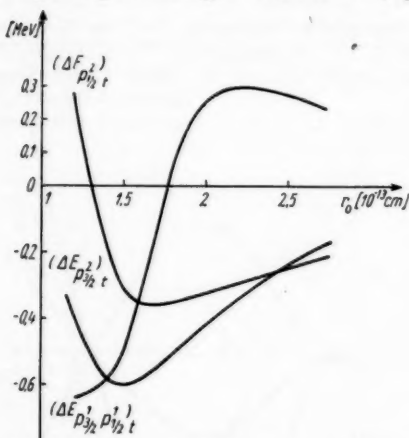


Abb. 4. Beiträge des Tensorpotentials zur He^4 -Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Abfallbreite r_0 der Eigenfunktion. (Der Rechnung liegt das Potential (15) zugrunde, mit $r_t = r_s$)

tendenz durch den Vorzeichenwechsel in den Übergangselementen, Abb. 3, unterstützt. Das Tensorpotential kann in den $p_{1/2}$ -Beimischungen abstoßend sein, während es in den $p_{3/2}$ -Beimischungen noch bindend wirkt. Nimmt man nach Pease und Feshbach³⁵⁾ für das Tensorpotential die größere Reichweite $r_t = 1,44 r_s$ an, so verschieben sich die Kurven der Abb. 4, abgesehen von einer Verzerrung durch die Veränderung der Potentialkonstanten und des Verhältnisses von potentieller zu kinetischer Energie, nach größeren r_0 -Werten hin (Tabelle 4), da die Tensorpotentialbeiträge bei festen Potentialkonstanten lediglich von Verhältnis $\frac{r_t}{r_0}$ abhängen. Dies bedeutet aber (vgl. Abb. 4), daß durch die größere Potentialreichweite $r_t = 1,44 r_s$ die Spin-Bahn-Kopplungseigenschaft des Tensor-Potentials für eine mittlere Abfallbreite der Eigenfunktion um $2,2 \cdot 10^{-13}$ cm im Sinne des empirischen Termschemas, verbessert wird.

³⁵⁾ R. L. Pease, H. Feshbach, Phys. Rev. 88, 945 (1952).

Tabelle 4

r_0	$(\Delta E_{p_{1/2}})_t$	$(\Delta E_{p_{1/2}})_t$	$(\Delta E_{p_{1/2}, p_{1/2}})_t$
$1,6 \cdot 10^{-13}$ cm	-0,33 MeV	+0,27 MeV	-0,80 MeV
2,0	-0,24 MeV	-0,13 MeV	-0,11 MeV
$(r_1 = 1,44 r_2, r_2 = 2,24 \cdot 10^{-13}$ cm $V_0 = 36,2$ MeV, $\gamma \cdot V_0 = 7,9$ MeV, $gV_0 = 1,9$ MeV)			

Die der Tabelle 4 zugrunde liegenden Potentialkonstanten wurden aus dem Deuteronproblem unter der Annahme $r_t = 1,44 r_z$ bestimmt.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Unter Annahme statischer Zweikörperkräfte wurde die Nukleonenbindung bei He^4 nach der Slaterschen Determinantenmethode, auf der Basis von Einteilchenfunktionen, untersucht.

Die Ortsabhängigkeit des Wechselwirkungspotentials ist in Form einer Gaußfunktion angesetzt. Die Potentialkonstanten werden durch die Deuteroneneigenschaften festgelegt, unter Annahme gleicher Reichweiten für Zentral-, Spinaustausch- und Tensor-Potential. Eine Unsicherheit in der Größe der Potentialkonstanten rührt einmal von der Näherungslösung (Ritzsches Verfahren) des Deuteronproblems her, zum andern von der groben Berechnung des magnetischen Moments und des Singulettzustandes.

Zur Darstellung höherer Wechselwirkungsbeiträge werden bei He^4 angeregte Nukleonenzustände berücksichtigt: $(0 p_{1/2})^2$, $(0 p_{1/2}, 0 p_{1/2})^1$, $(0 p_{1/2})^2$, $(1 s_{1/2})^1$. Als Näherungseigenfunktionen für die Nukleonen wurden dabei Oszillatorfunktionen angenommen. Die aus der Unangemessenheit der Näherungsfunktionen folgenden Fehler werden durch die Mitnahme der höheren Nukleonenzustände teilweise korrigiert.

Die Energieberechnung wird in einer störungstheoretischen Näherung durchgeführt. Unter plausiblen Annahmen über den Zusammenhang zwischen der Abfallbreite der Nukleoneneigenfunktionen und dem Kernradius kann man die Größe der He^4 -Bindungsenergie mit dem Zweiteilchenwechselwirkungspotential (15) darstellen. In einer genaueren Rechnung müßten auch die Übergänge zwischen den angeregten Zuständen berücksichtigt werden.

Es zeigt sich, daß die gemischte Konfiguration energetisch günstiger ist als die abgeschlossene s -Schale. Die höheren Zustände tragen mit $\approx 5,5$ MeV (19%) zur Gesamtbindungsenergie bei. Die $(0 p_{1/2})^2$, $(0 p_{1/2}, 0 p_{1/2})^1$, $(0 p_{1/2})^2$ - und $(1 s_{1/2})^1$ -Beimischungen sind mit 7 bzw. 4, 3 und 5% am Gesamtzustand beteiligt. Die Reihenfolge der p -Beimischungen entspricht der empirischen Termfolge.

Das Tensorpotential kommt über die höheren Nukleonenzustände zur Wirkung. In der jj -Kopplungsdarstellung wird seine Spin-Bahn-Kopplungseigenschaft sichtbar. Größe und Vorzeichen dieser Spin-Bahn-Kopplung hängen von der Potentialform und vom Dichteverlauf der Nukleonen ab. Man kann zeigen, daß das Tensorpotential im Sinne der empirisch geforderten Spin-Bahn-Kopplung wirkt, wenn seine Reichweite größer als die Abfallbreite der Nukleoneneigenfunktionen ist ($r_t > r_0$). Die Annahme einer größeren Tensorpotentialreichweite ($r_t > r_z$) wirkt sich daher günstig auf die Spin-Bahn-Kopplungseigenschaft aus.

Anhang

Für die verschiedenen Spinkonfigurationen erhält man folgende Beiträge zu den Matrixelementen der potentiellen Energie:

Zentralpotential

$\langle \alpha_1 \alpha_2 V_{12}^Z \alpha_1 \alpha_2 \rangle$	$\sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^{+K} C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2) \cdot f_K^Z$
$\langle \beta_1 \beta_2 V_{12}^Z \beta_1 \beta_2 \rangle$	$(1-g) \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^{+K} C_K^{*M} (\dots) \cdot C_K^M (\dots) \cdot f_K^Z$
$\langle \alpha_1 \beta_2 V_{12}^Z \alpha_1 \beta_2 \rangle$	$g \cdot \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^{+K} C_K^{*M} (\dots) \cdot C_K^M (\dots) \cdot f_K^Z$
$\langle \beta_1 \alpha_2 V_{12}^Z \beta_1 \alpha_2 \rangle$	

Tensorpotential

$+\langle \alpha_1 \alpha_2 V_{12}^t \alpha_1 \alpha_2 \rangle$	$+\sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^{+K} \left\{ + \sqrt{\frac{16\pi}{5}} [C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_2; 20) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2) \cdot f'_{K;20} + C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2; 20) \cdot f'_{K;02}] + C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2) (f'_{K;02} + f'_{K;20}) - 8\pi C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_2; 10) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2; 10) \cdot f'_{K;11} \right\} - \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^{+K} C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2) \cdot f_{K'}''$
$+\langle \beta_1 \beta_2 V_{12}^t \beta_1 \beta_2 \rangle$	
$-\langle \alpha_1 \beta_2 V_{12}^t \alpha_1 \beta_2 \rangle$	
$-\langle \beta_1 \alpha_2 V_{12}^t \beta_1 \alpha_2 \rangle$	
$+\langle \alpha_1 \beta_2 V_{12}^t \alpha_1 \alpha_2 \rangle$	$+\sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^{+K} \left\{ + \sqrt{\frac{24\pi}{5}} [C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_2; 21) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2) \cdot f'_{K;20} + C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2; 21) \cdot f'_{K;02}] - \sqrt{32\pi} [C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1; 11) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2; 10) + C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_2; 10) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2; 11)] \cdot f'_{K;11} \right\}$
$-\langle \beta_1 \beta_2 V_{12}^t \alpha_1 \alpha_2 \rangle$	
$+\langle \beta_1 \beta_1 V_{12}^t \alpha_1 \alpha_2 \rangle$	$+\sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^{+K} \left\{ + \sqrt{\frac{96\pi}{5}} [C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1; 22) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2) \cdot f'_{K;20} + C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2; 22) \cdot f'_{K;02}] - 16\pi \cdot C_K^{*M} (l_1 m_1; l'_1 m'_1; 11) \cdot C_K^M (l_2 m_2; l'_2 m'_2; 11) \cdot f'_{K;11} \right\}$

Entsprechendes gilt für die übrigen Spinkonfigurationen (vgl. (2)).
Dabei ist

$$C_K^M(l m; l' m') = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} Y_e^{*m} Y_e^{m'} Y_K^M \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

$$C_K^{*M}(l m; l' m') = \int \int Y_e^{*m} Y_e^{m'} Y_K^{*M} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

$$C_K^M(l m; l' m'; l'' m'') = \int \int Y_e^{*m} Y_e^{m'} Y_e^{m''} Y_K^M \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

und

$$C_K^M(l m; l' m'; l'' m'') = \sum_{\lambda, \mu} C_{\lambda}^{\mu}(l' m'; l'' m'') \cdot C_K^M(l m; \lambda \mu).$$

Die $\sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} C_K^M(l m; l' m')$ sind bei Condon, Shortley²³⁾, Shortley, Fried²⁴⁾ tabuliert.

Für die Radialintegrale $f_{K;ab}^{Z,t} = f_{K;ab}^{Z,t}(n_1 l_1; n'_1 l'_1; n_2 l_2, n'_2 l'_2)$ gilt spezialisiert auf $n_1 = n'_1 = n_2 = n'_2 = 0$:

a) Zentralpotential

$$f_K^Z = -V_0 \left(\frac{2^{4+l_1+l'_1+l_2+l'_2}}{(2l_1+1)!! (2l'_1+1)!! (2l_2+1)!! (2l'_2+1)!!} \right)^{1/4} \\ \int_{\cos \omega = -1}^{+1} \int_{u=0}^{\infty} \int_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}(u^2+v^2)} \frac{v^2}{\varepsilon_z} \left(\frac{u^2+v^2+2uv \cos \omega}{4} \right)^{\frac{l_1+l'_1-K}{2}} \cdot \left(\frac{u^2+v^2-2uv \cos \omega}{4} \right)^{\frac{l_2+l'_2-K}{2}} \\ \cdot g_K(u, v, \cos \omega) \cdot u^2 \cdot v^2 du dv d \cos \omega.$$

b) Tensorpotential

$$f_{K;ab}^{T'} = -\gamma V_0 \left(\frac{2^{4+l_1+l'_1+l_2+l'_2}}{(2l_1+1)!! (2l'_1+1)!! (2l_2+1)!! (2l'_2+1)!!} \right)^{1/4} \\ \cdot \int \int \int e^{-\frac{1}{2}(u^2+v^2)} \frac{v^2}{\varepsilon_t} \left(\frac{u^2+v^2+2uv \cos \omega}{4} \right)^{\frac{l_1+l'_1+K}{2}} \cdot \left(\frac{u^2+v^2-2uv \cos \omega}{4} \right)^{\frac{l_2+l'_2+K}{2}} \\ \cdot g_K(u, v, \cos \omega) \cdot u^2 \cdot dv \cdot d \cos \omega, \\ f_K^{T''} = -\gamma V_0 \left(\frac{2^{4+l_1+l'_1+l_2+l'_2}}{(2l_1+1)!! (2l'_1+1)!! (2l_2+1)!! (2l'_2+1)!!} \right)^{1/4} \\ \cdot \int \int \int e^{-\frac{1}{2}(u^2+v^2)} \frac{v^2}{\varepsilon_t} \left(\frac{u^2+v^2+2uv \cos \omega}{4} \right)^{\frac{l_1+l'_1-K}{2}} \cdot \left(\frac{u^2+v^2-2uv \cos \omega}{4} \right)^{\frac{l_2+l'_2-K}{2}} \\ \cdot g_K(u, v, \cos \omega) u^2 \cdot v^2 du dv d \cos \omega,$$

wobei $\varepsilon_z = \left(\frac{r_z}{r_0}\right)^2$, $\varepsilon_t = \left(\frac{r_t}{r_0}\right)^2$ und für g_K der Ausdruck

$$g_K = \frac{1}{2^K} \sum_{v=0}^{\left[\frac{K}{2}\right]} \frac{(-1)^v (2K-2v)}{v! (K-v)! (K-2v)!} \left[\left(\frac{u^2+v^2}{4}\right)^2 - \frac{u^2 v^2 \cos^2 \omega}{4} \right]^v \left(\frac{u^2-v^2}{4}\right)^{K-2v}$$

einzusetzen ist.

Herrn Professor Dr. K. H. Höcker möchte ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit danken.

Stuttgart, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1955.

In
Änder
durch
Änder
die W
aufge
der b
Effek
Schic
Alter
fähig
sprüc
Neben
Wider
der A

D
versch
es lie
liche
der
Theor
ladun
fügt,
resul
diese

F
unm

1)
Radiu
2)
Cimen
3)
60, 10
4)

Leitfähigkeitsänderungen dünner aufgedampfter Silberschichten bei elektrostatischer Aufladung

Von A. Deubner und K. Rambke

Mit 19 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im Anschluß an ältere Arbeiten werden Versuche angestellt über die Änderung der Leitfähigkeit von Metallen bei elektrostatischer Aufladung. Die durch die Aufladung bewirkte Änderung der Zahl der freien Elektronen soll eine Änderung der Leitfähigkeit zur Folge haben. Ziel der Untersuchungen ist es, die Widersprüche der älteren Arbeiten zu klären. Das Material besteht aus aufgedampften Silberschichten. Die Methode der Messung und Registrierung der beobachteten Leitfähigkeitsänderungen wird beschrieben. — Der erwartete Effekt konnte zwar nicht quantitativ bestätigt, jedoch an allen brauchbaren Schichten qualitativ nachgewiesen werden. Es zeigte sich dabei mit der Alterung der Schicht eine bemerkenswerte Abnahme der beobachteten Leitfähigkeitsänderungen, die Anlaß zu Vermutungen über die Ursache der Widersprüche in den älteren Arbeiten gibt. — Anschließend wird kurz über einige Nebenbeobachtungen berichtet, die sich auf Widerstandscharakteristiken und Widerstandsänderungen bei langer Dauer des Stromdurchganges sowie auch der Aufladung beziehen.

Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, knüpfen an Arbeiten verschiedener Autoren aus den zwanziger und dreißiger Jahren an¹⁻⁴), und es liegt ihnen der folgende Gedanke zugrunde: Die Leitfähigkeit σ eines metallischen Leiters unter sonst konstanten Bedingungen ist von der Anzahl n der freien Elektronen abhängig, und zwar ist nach der Sommerfeldschen Theorie σ proportional zu $n^{1/2}$. Wenn man dem Leiter nun durch eine Aufladung $\pm Q$ eine äquivalente Menge $\mp \Delta n$ Elektronen entzieht oder hinzufügt, so sollte daraus eine relative Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma/\sigma = \frac{1}{2} \Delta n/n$ resultieren, sofern keine anderen Effekte auftreten. Im Falle einer Bestätigung dieser Annahme wäre damit ein Weg zur Bestimmung von n gegeben.

Es zeigt aber bereits eine grobe Abschätzung, daß im allgemeinen $\Delta\sigma/\sigma$ unmeßbar klein bleibt, sofern überhaupt der angenommene Mechanismus

¹) H. A. Perkins, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **175**, 363 (1922); J. Physique Radium **4**, 246 (1923); Physic. Rev. **25**, 584 (1925).

²) M. Pierucci, Nuovo Cimento **9**, 33 (1932); **11**, 277 (1934); G. Polvani, Nuovo Cimento **9**, 69 (1932).

³) E. Perucca, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**, 456 (1934); Atti R. Ac. Torino **69**, 166 (1934); R. Deaglio, Naturwiss. **22**, 525 (1934); Nuovo Cimento **11**, 288 (1934).

⁴) A. Deubner, Ann. Physik **20**, 449 (1934).

vorliegt. Um also ein möglichst großes $\Delta n/n$ zu erhalten, muß man Δn relativ groß gegen ein möglichst kleines n machen, weshalb wir wie die früheren Autoren ebenfalls dünne Schichten untersuchten, bei denen das Verhältnis der einer kapazitiven Aufladung zugänglichen Oberfläche zum Volumen

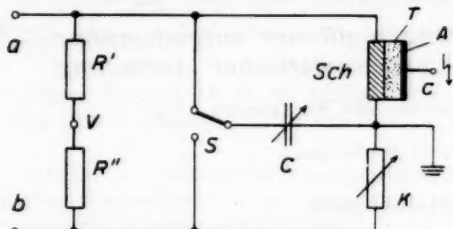


Abb. 1. Meßbrücke (halbschematisch). a, b Ausgang des Tongenerators; R', R'' Normalwiderstände; v über Verstärker zum Vibrationsgalvanometer; K 5stufiger Kurbelreostat; Sch Schicht; T dielektrischer Schichtträger (Glas- oder Quarzröhrchen); A Aufladungselektrode (Quecksilberfüllung der Röhrchen); c Ausgang des Hochspannungsgenerators; C umschaltbarer Kondensator zum Phasenabgleich; S Schalter

war es nun, die von den früheren Autoren gewonnenen und einander häufig widersprechenden Ergebnisse zu verbessern und zu klären.

Die Methode der Herstellung und Messung der Schichten war dieselbe, die bereits von einem der Verfasser⁴⁾ angewandt wurde, jedoch unter Berücksichtigung verschiedener, inzwischen gewonnener Erkenntnisse

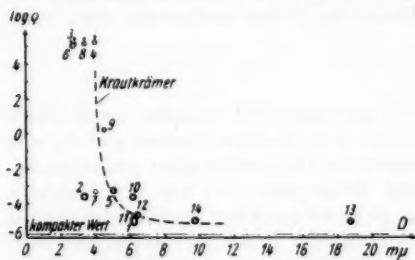


Abb. 2. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ von der Schichtdicke D . Die verhältnismäßig starke Streuung ist vor allem darauf zurückzuführen, daß bei der Aufdampfung auf rotierende Röhrchen eine reproduzierbar gleichmäßige Dicke schwer zu erreichen ist

blieb, und für die Dauer der Beobachtung (einige Tage bis zu mehreren Monaten) auch an Zimmerluft behalten. Die Elektroden für die Widerstandsmessungen waren ringförmig an den Enden der Röhrchen aufgedampft. Diese wurden zur Messung des Aufladungseffektes mit Quecksilber gefüllt und in eine Wechselstrombrücke eingesetzt (Abb. 1). Die Meßfrequenz lag bei 70 Hz, so daß keine nennenswerten Abweichungen gegen den Gleich-

stromwert vorliegt. Trotz der von dem einen von uns eingeführten methodischen Verbesserungen⁴⁾ bleiben die meßtechnischen Schwierigkeiten erheblich, da die zu erwartenden relativen Leitfähigkeitsänderungen auch unter günstigen experimentellen Bedingungen noch in der Größenordnung von etwa 10^{-6} liegen. Bei diesen geringen Änderungen kann man aber ohne Bedenken $\Delta\sigma/\sigma$ gleich $-\Delta R/R$ setzen, wenn man mit R den Widerstand bezeichnet. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit

ist die Herstellung und Messung der Schichten war dieselbe, die bereits von einem der Verfasser⁴⁾ angewandt wurde, jedoch unter Berücksichtigung verschiedener, inzwischen gewonnener Erkenntnisse über dünne, aufgedampfte Metallschichten. Als Ausgangsmaterial diente 99,8proz. Feinsilber. Die Schichten wurden im Hochvakuum auf einseitig geschlossene Glas- oder Quarzröhrchen (10 mm Durchmesser, 60 mm Länge) von zylindrischer Form aufgedampft. Die nach den verdampften Mengen berechneten Schichtdicken lagen zwischen $4 \cdot 10^{-7}$ und $19 \cdot 10^{-7}$ cm. Sie wurden an atmosphärischer Luft bei etwa 70°C getempert, bis ihr Widerstand konstant

stromw
Hochfr
befürch
Quecks
Gleichs
 $\pm 7 \text{ kV}$
entspri
ten Flä
zu et
 $\cdot \text{cm}^{-2}$
selbst
Ende
sie die
ziv e
dieser
kundig
gen Fr
prakti
strom
bei V
Wechs
ohne a
maßna
stören
der h
Gleich
Meßin
In
etwas
Herst
bedin
von a
Schic
brauc
werde
aber
eine
schei
mäßig
hinsic
fische
ihres
Temp
rungs
ihrer
zient
Besch
zeigt
des s

stromwiderstand durch Hochfrequenzeffekte zu befürchten waren. Das Quecksilber wurde mit Gleichspannung bis zu ± 7 kV aufgeladen, das entspricht influenzierten Flächenladungen bis zu etwa $3 \cdot 10^{-8}$ Coul \cdot cm $^{-2}$. Die Schicht selbst lag mit einem Ende an Erde, so daß sie die Aufladung kapazitiv erhielt. Der Vorteil dieser Methode ist offenkundig: Bei der niedrigen Frequenz mißt man praktisch den Gleichstromwiderstand und ist bei Verwendung eines Wechselstromindikators ohne allzu große Schutzmaßnahmen sicher vor störenden Einflüssen der hohen Aufladungs-Gleichspannung auf das Meßinstrument.

Infolge der noch etwas umständlichen Herstellungs- und Meßbedingungen konnten von allen hergestellten Schichten nur 8 als brauchbar ausgewählt werden (Tab. 1). Diese aber waren alle bis auf eine (Nr. 2), die wahrscheinlich zu ungleichmäßig aufgedampft war, hinsichtlich ihrer spezifischen Widerstände, ihres Verhaltens beim Tempern, ihrer Alterungserscheinungen und ihrer Temperaturkoeffizienten von normaler Beschaffenheit. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Wider-

Tabelle 1
Daten der hergestellten Silberschichten. *m* verdampfte Menge; *d* Abstand Verdampfungsquelle—Aufleger; *p* Druck im Aufdampfraum; *I* Stromstärke bei der Aufdampfung (0,3 mm starker Wolframdraht); *D* Schichtdicke; aus *m* und *d* berechnet; *R* Schichtwiderstand (von Schicht 4 ab nach Temperatur); *ρ* spezifischer Widerstand, aus Länge und Breite der Schicht sowie *D* und *R* berechnet

Lfd. Nr.	<i>m</i> (g)	<i>d</i> (cm)	<i>p</i> (Torr)	<i>I</i> (A)	<i>D</i> (cm)	<i>R</i> (Ohm)	<i>ρ</i> (Ohm·cm)	Unterlage	Bemerkungen
1	0,052	8	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	6,2 · 10 $^{-7}$	(10) $^{+6}$ (9,3 · 10 $^{+6}$)	7 · 10 $^{-6}$	Glas	brauchbar
2	0,026	7	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	4,0 · 10 $^{-7}$	($\hat{> 2 \cdot 10^9$) $^{+6}$	4,2 · 10 $^{-4}$	Glas	brauchbar
3	0,018	7	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	2,8 · 10 $^{-7}$	<2 · 10 $^{+6}$	1,3 · 10 $^{+5}$	Glas	zu dünn, unbrauchbar
4	0,026	7	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	4,0 · 10 $^{-7}$	<4 · 10 $^{+11}$	1,8 · 10 $^{+5}$	Glas	zu dünn, unbrauchbar
5	0,032	7	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	5,0 · 10 $^{-7}$	9,3 · 10 $^{+2}$	5,3 · 10 $^{-4}$	Glas	brauchbar
6	0,036	10	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	2,7 · 10 $^{-7}$	<4 · 10 $^{+11}$	1,2 · 10 $^{+5}$	Glas	zu dünn, unbrauchbar
7	0,043	10	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	3,3 · 10 $^{-7}$	6,1 · 10 $^{+2}$	2,27 · 10 $^{-4}$	Glas	unsauber, unbrauchbar
8	0,044	10	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	3,4 · 10 $^{-7}$	<4 · 10 $^{+11}$	1,5 · 10 $^{+5}$	Glas	zu dünn, unbrauchbar
9	0,060	10	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	4,5 · 10 $^{-7}$	2 · 10 $^{+6}$	1,53	Glas	unbrauchbar
10	0,081	10	<10 $^{-4}$	etwa 6,5	6,1 · 10 $^{-7}$	3,1 · 10 $^{+2}$	2,14 · 10 $^{-4}$	Glas	brauchbar
Für folgende Schichten bessere Reinigung, höhere Stromstärken und besseres Vakuum									
11	0,082	10	<5 · 10 $^{-4}$	etwa 9,0	6,2 · 10 $^{-7}$	22,9	1,61 · 10 $^{-3}$	Glas	brauchbar
12	0,084	10	<5 · 10 $^{-4}$	etwa 9,0	6,4 · 10 $^{-7}$	28,5	2,18 · 10 $^{-3}$	Quarz	brauchbar
13	0,062	5	<5 · 10 $^{-4}$	etwa 9,0	18,8 · 10 $^{-7}$	3,50	7,85 · 10 $^{-4}$	Quarz	brauchbar
14	0,032	5	<5 · 10 $^{-4}$	etwa 9,0	9,7 · 10 $^{-7}$	8,40	9,76 · 10 $^{-4}$	Quarz	brauchbar
15	0,060	8	<5 · 10 $^{-4}$	etwa 9,0	7,1 · 10 $^{-7}$	13 · 10 $^{+3}$	1,1 · 10 $^{-3}$	Quarz	unbrauchbar

$^{+6}$) nicht getempert

standes ρ von der Schichtdicke in μ . Die eingezeichnete Kurve entspricht den von Krautkrämer⁵⁾ angegebenen Werten. Hinsichtlich der brauchbaren Schichten ist vor allem beachtenswert, daß sie für die Dauer der Beobachtung (s. o) bis auf wenige Prozent ihren Widerstand sämtlich konstant bewahrten und weiter, daß sie alle die erwarteten Widerstandsänderungen bei der Aufladung überzeugend zeigten. Dies wurde durch eine große Zahl visueller Beobachtungen, vor allem aber durch etwa 70 Registrierungen nachgewiesen.

Diese Registrierungen wurden nach dem Blockdiagramm Abb. 3 aufgezeichnet, das zugleich einen Überblick über die Meßmethode gibt. Der Niederfrequenzgenerator G gibt die Meßspannung auf die Brücke B , deren

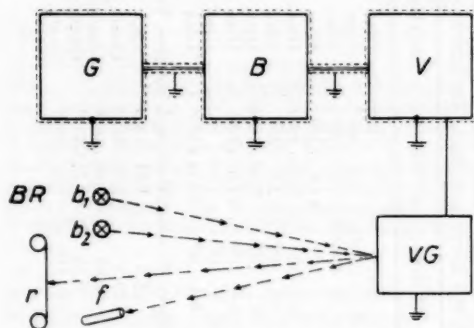


Abb. 3. Blockdiagramm der Meßmethode. (Beschreibung s. Text)

Nullspannung über den Verstärker V verstärkt wird. An dessen Ausgang liegt ein Vibrationsgalvanometer VG , das am Beobachtungs- und Registrierstand BR kontrolliert wird: b_1 , b_2 Beleuchtung, f Fernrohr, r Registrierapparat. Abb. 4–7 zeigen eine Serie von Registrierungen des beobachteten Effekts. Die Brücke wird (oberes Ende) leicht verstimm, so daß das Vibrationsgalvanometer ein Band aufzeichnet. Zur

Eichung auf kleine Widerstandsänderungen der Schicht wird die kleinste Dekade des fünfstufigen Vergleichswiderstandes mehrmals umgeschaltet (E). Sodann wird die Schicht innerhalb weniger Minuten mehrmals aufgeladen (+ oder –) und entladen (0). Dabei ändert sich der Ausschlag des Vibrationsgalvanometers und zeigt je nach dem Vorzeichen der Aufladung eine Zu- oder Abnahme des Widerstandes an. Die so registrierten Widerstandsänderungen können hiernach quantitativ ausgewertet werden. Dabei wird wegen der Proportionalität von Aufladung Q und Aufladungsspannung U die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R$ über U aufgetragen. Die Registrierungen wie auch die visuellen Beobachtungen lassen die folgenden Eigenschaften des Effekts erkennen:

1. Die Widerstandsänderung setzt momentan mit dem Einschalten der Aufladungsspannung ein und geht beim Abschalten ebenso momentan quantitativ zurück. Es ist jedoch nicht feststellbar, was während der Einschwingzeit des Galvanometers von etwa 1 Sekunde geschieht. Vgl. Abb. 4–7.

2. Die Widerstandsänderung ist symmetrisch zum Normalzustand, d. h. es ist $\Delta R \leq 0$ für $U \leq 0$, und bei gleichem $|U|$ ist auch $|\Delta R|$ gleich. Vgl. Abb. 8 und 9. (Jeder Punkt ist aus einer solchen Registrieraufnahme gewonnen, von denen Abb. 4–7 vier Stück zeigen. Die Ziffern an den Punkten bezeichnen die Reihenfolge der Registrierungen.)

⁵⁾ J. Krautkrämer, Ann. Physik **32**, 537 (1938).

3. Die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R$ ist proportional U . Die Werte, die innerhalb einiger Stunden in Abhängigkeit von U aufgenommen wurden, liegen auf einer Geraden durch den Nullpunkt. Vgl. Abb. 10.

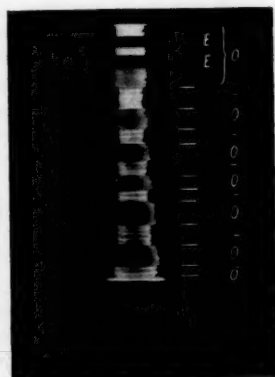


Abb. 4. Aufnahme 1. Aufladungsspannung $U = -5,6$ kV. 0: ohne Aufladung; -: negative Aufladung; E: Eichung, entspricht einer Widerstandszunahme der Schicht von 0,001 Ohm; Schichtwiderstand $R = 26,8$ Ohm. Die Brücke ist so verstimmt, daß eine Widerstandszunahme eine Vergrößerung des Ausschlages ergibt

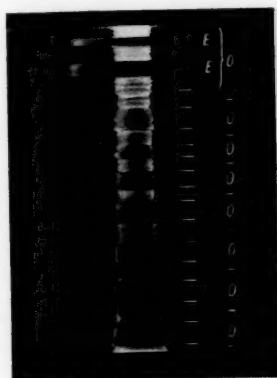


Abb. 5. Aufnahme 2. Aufladungsspannung $U = -3,1$ kV. 0: ohne Aufladung; -: negative Aufladung. Übrige Angaben wie in Abb. 4

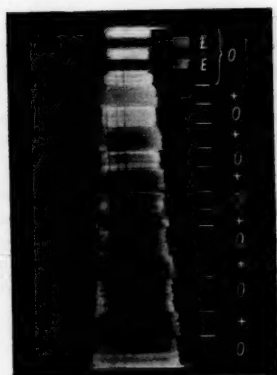


Abb. 6. Aufnahme 3. Aufladungsspannung $U = +3,1$ kV. 0: ohne Aufladung; +: positive Aufladung. Übrige Angaben wie in Abb. 4

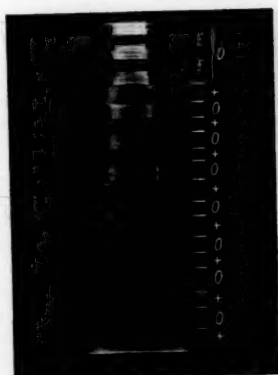


Abb. 7. Aufnahme 4. Aufladungsspannung $U = +5,6$ kV. 0: ohne Aufladung; +: positive Aufladung. Übrige Angaben wie in Abb. 4

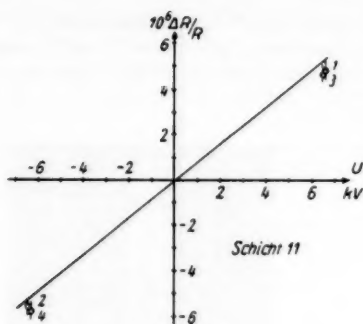


Abb. 8

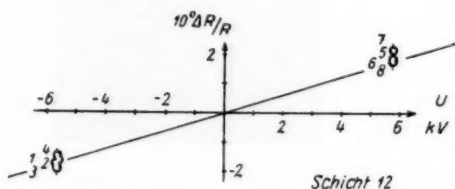


Abb. 9

Abb. 8 u. 9. Auswertung zweier Registriererien. Beispiele für die Symmetrie des Aufladungseffekts: Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R$ von der Aufladungsspannung U in kV. Die Ziffern an den Meßpunkten bezeichnen die Reihenfolge der Aufnahmen. Sie zeigen, daß innerhalb der Fehlergrenzen keine Nachwirkungen der Aufladungen existieren

4. Jedes Paar von Aufladung und Entladung ist ein abgeschlossener Vorgang, ohne Nachwirkung auf die folgende Aufladung, weder in der Richtung noch in der Größe. Vgl. hierzu wieder Abb. 4–7.

5. Unabhängig von 4. ist der Effekt einer Alterung unterworfen, dergestalt, daß die Steigung der Geraden $\Delta R/(RU)$ im Laufe von Tagen und Monaten langsam abnimmt. Die Abnahmen betragen bei den hier mitgeteilten Ergebnissen im Laufe der Beobachtungszeit bis zu 50 % des zuerst gemessenen Wertes, obwohl der Schichtwiderstand selbst in derselben Zeit sich nur um wenige Prozent änderte. Vgl. Abb. 11 und 12. (Hier entspricht jeder Punkt der Steigung einer solchen Geraden, wie sie in den Abb. 8, 9 und 10 eingezeichnet sind.)

Während also die soeben aufgeführten Punkte 1–4

Tabelle 2

Ergebnisse der Untersuchung des Aufladungseffekts. D Schichtdicke; $\frac{2}{3} \cdot \Delta n/(n \cdot U)$ „Sollwert“ des Aufladungseffekts, berechnet aus: Änderung Δn der Zahl der freien Elektronen n bei einer der Aufladungsspannung U proportionalen Aufladung, unter Annahme eines freien Elektrons pro Silberatom; U Aufladungsspannung; R Schichtwiderstand; R gemessene Widerstandsänderung; $\Delta R/(RU)$ gemessener Wert des Aufladungseffekts

Lfd. Nr.	$D(\text{cm})$	$\frac{2}{3} \cdot \Delta n/(n \cdot U)$ (V ⁻¹) berechnet	$U(\text{V})$	$R(\text{Ohm})$	$\Delta R(\text{Ohm})$	$\Delta R/(RU)$ (V ⁻¹) (gemessen)
visuell beobachtete Schichten			(Mittelwerte)			
1	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$0,55 \cdot 10^{-9}$	± 4700	67,9	$\pm 0,2$	$6000 \cdot 10^{-9}$
2	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$0,75 \cdot 10^{-9}$	± 3900	638,0	$\pm 0,1$	$40 \cdot 10^{-9}$
5	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$0,69 \cdot 10^{-9}$	± 4700	1200	$\pm 0,5$	$90 \cdot 10^{-9}$
10	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$0,55 \cdot 10^{-9}$	± 4750	150	$\pm 0,0012$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
registrierte Schichten			(kleinste Werte)			
11	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$0,55 \cdot 10^{-9}$	wech- selnd	25–29	wech- selnd	$0,83 \cdot 10^{-9}$
12	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$0,49 \cdot 10^{-9}$		23–26		$0,12 \cdot 10^{-9}$
13	$18,8 \cdot 10^{-7}$	$0,17 \cdot 10^{-9}$		3,5		$0,51 \cdot 10^{-9}$
14	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$0,32 \cdot 10^{-9}$		8,3–8,8		$0,84 \cdot 10^{-9}$

die eingangs aufgestellte Annahme rechtfertigen, war es nicht möglich, die Voraussage $\Delta R/R = \frac{2}{3} \Delta n/n$ quantitativ zu bestätigen. Es gelang zwar, im Gegensatz zu den Messungen früherer Autoren, die Größenordnung des vorausgesagten Wertes experimentell reproduzierbar zu erreichen, der erwartete Wert wurde aber von dem gemessenen $\Delta R/R$ manchmal über- oder unterschritten und lag im allgemeinen außerhalb der Fehlergrenzen der Meßergebnisse, die sich im Durchschnitt um 10 % bewegten. In Tab. 2 sind die endgültigen Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt. Obwohl die Messungen die Tatsache der Alterung einwandfrei nachweisen, reicht deren Anzahl noch nicht aus, um ein quantitatives Gesetz hierüber anzunehmen. Die Verfasser halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, daß durch die festgestellte Alterung des Effekts ein Zusammenhang zwischen den Messungen früherer Bearbeiter, soweit sie überhaupt reproduzierbare Ergebnisse zeitigten, und den eigenen Beobachtungen aufgedeckt wird, der sich mit einiger Vorsicht folgendermaßen formulieren läßt. Perucca und Deaglio³⁾ beobachteten ihre aufgedampften Gold- und Platinschichten unmittelbar nach der Herstellung im Hochvakuum und fanden stets Widerstandsabnahmen, die außerdem auch noch in der Größenordnung um etwa 10^5 zu hoch lagen. Es wurde jedoch von ihnen eine deutlich meßbare Asymmetrie festgestellt, die sich als eigentlicher Aufladungseffekt in unserem Sinne deuten läßt.

Dieser Effekt nun liegt bei ihnen immer noch um ein Vieltausendfaches über dem erwarteten Wert. Das Alter der aufgedampften Silberschichten, die einer von uns allein (A. Deubner⁴⁾) untersuchte, betrug bis zu einigen Tagen. Seine Effekte waren der Größenordnung nach um einen Faktor von etwa 10^2 zu groß. Sie waren indessen linear und symmetrisch (also wie die Punkte 2. und 3. der obigen Aufzählung), was bei den zuerst genannten Verfassern nicht der Fall war. (Wir sind nicht in der Lage, zwischen dieser speziellen Eigentümlichkeit der Perucca-Deaglio-schen Meßergebnisse und den eigenen Beobachtungen irgendeine Beziehung herzustellen.) Wohl aber sind seine Ergebnisse im Einklang mit den hier mitgeteilten für die Schichten Nr. 1, 2 und 5 (Tab. 2), die gleichfalls das Alter von nur einigen Tagen erreichten. Pierruci²⁾ untersuchte Wolframschichten,

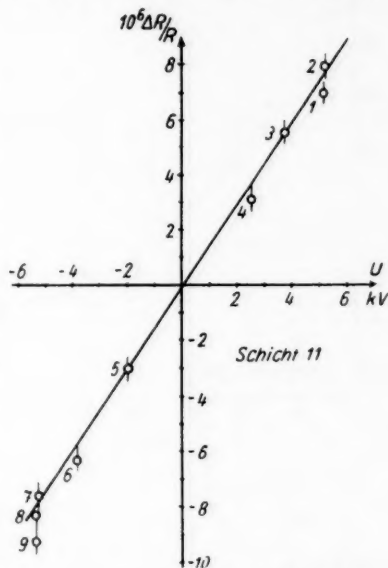


Abb. 10. Auswertung einer Registrierserie. Beispiel für die Linearität des Aufladungseffekts: Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R$ von der Aufladungsspannung U in kV. Die Ziffern an den Meßpunkten bezeichnen die Reihenfolge der Aufnahmen. Sie zeigen, daß innerhalb der Fehlergrenzen keine Nachwirkungen der Aufladungen existieren

die sich wegen des hohen Schmelzpunktes des Materials bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht in ihrer Struktur verändern, wenn sie einmal hergestellt sind. Er konnte zeigen, daß diese Schichten sogar über Jahre hinweg den Aufladungseffekt qualitativ und quantitativ beibehielten. Zusammenfassend kann jedenfalls die Möglichkeit ins Auge gefaßt werden, daß sich hier ein neuer Weg zur Untersuchung der Struktur dünner Metallschichten und ihrer Alterung abzeichnet, der von viel allgemeinerer Natur ist als das eingangs gestellte Problem, und dessen Verfolgung wir uns für die nächste Zeit vorgenommen haben. Solange jedenfalls die besprochene Alterung des Aufladungseffekts nicht geklärt ist, erscheint es ausgeschlossen, auf diese Weise die Anzahl der freien Elektronen eines Metalls zu bestimmen. Weiter wird noch zu untersuchen sein, in welchem Umfange man bei der Aufladung von dünnen Schichten überhaupt von einem Volumeneffekt reden kann, was eingangs in dieser wie in allen zuvor zitierten Arbeiten stillschweigend vorausgesetzt wurde. Vgl. z. B. F. Wolf⁷⁾.

Außer den oben angegebenen Ergebnissen war es mit der sehr genauen und zuverlässigen Apparatur möglich, einige weitere Beobachtungen zu machen, z. T. zum ersten Male.

1. Es konnte gezeigt werden, daß das zuerst von van Itterbeek und etwa gleichzeitig von Mostovetch und ihren Mitarbeitern beobachtete Leitfähigkeitsverhalten dünner Schichten in Abhängigkeit von der Strom-

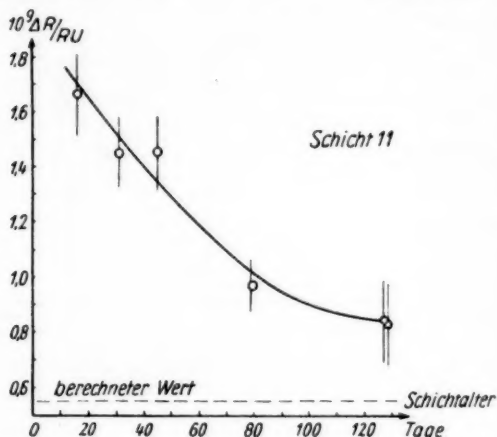


Abb. 11

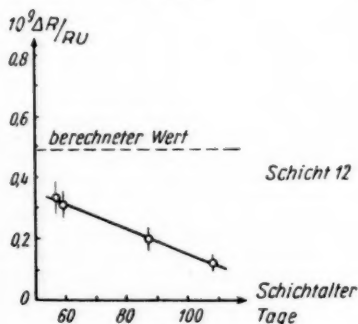


Abb. 12

Abb. 11 u. 12. Abnahme des Aufladungseffekts mit der Zeit. Der „berechnete Wert“ wurde mit $\frac{2}{3} n/(n U)$ (s. Tab. 2) eingesetzt

⁷⁾ F. Wolf, Ann. Physik **41**, 103 (1942).

dichte bzw. von der angelegten Spannung⁸⁾ auch von weitgehend gealterten Schichten an atmosphärischer Luft befolgt wird. Abb. 13 zeigt die Abhängigkeit des Widerstandes einer Schicht von der angelegten Meßspannung an den Enden der Schicht. Dieses Verhalten wurde jedoch nicht weiter ausführ-

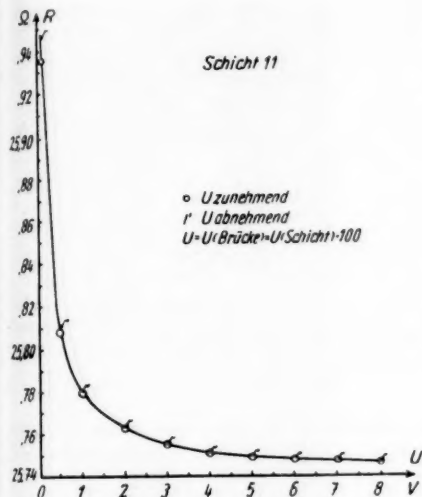


Abb. 13. Abhängigkeit des Schichtwiderstandes R von der Meßspannung. Die Abszissenskala trägt die Brückenspannung. Das ist die hundertfache Spannung an den Enden der Schicht, da das Verhältnis der Normalwiderstände (Abb. 1) $R' : R'' = 1 : 100$ war

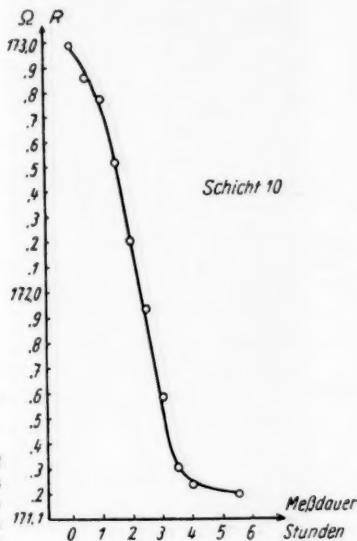


Abb. 14

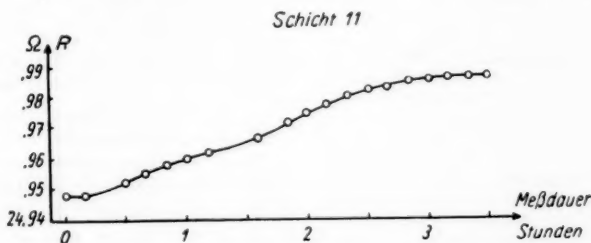


Abb. 15

Abb. 14 u. 15. Widerstandsänderungen gealterter Schichten bei mehrstündiger Meßdauer. Die Änderungen waren qualitativ beliebig oft wiederholbar

⁸⁾ A. van Itterbeek u. a., *Physica* **16**, 907 (1950); **18**, 137 (1952); **20**, 1 (1954); N. Mostovetch u. a., *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **230**, 934, 2008 (1950); **233**, 360, 1265 (1951); **234**, 305 (1952); A. Blanc-Lapierre u. a., *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **230**, 1641, 1749 (1950); *J. Physique Radium* **11**, 563 (1950); *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **234**, 1133 (1952); C. J. Gorter, *Physica* **17**, 777 (1951).

lich verfolgt, sondern lediglich als weitere Bestätigung für die normale Beschaffenheit der untersuchten Schichten angesehen.

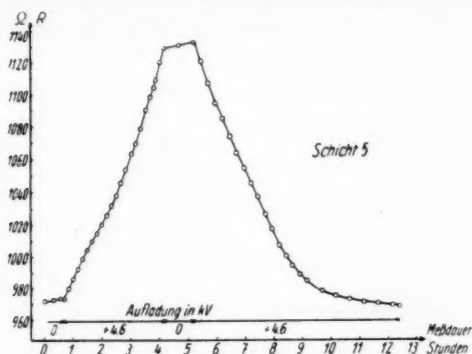


Abb. 16. Widerstandsänderung einer Schicht bei mehrstündiger Aufladung. Im linken Teil positive, im rechten Teil negative Aufladung, dazwischen kurzzeitig ohne Aufladung. Die in Abb. 14 und 15 gezeigte Änderung ohne Aufladung ist hier schon vorausgegangen

2. Während mehrstündiger Belastung der Schichten durch den konstanten Meßstrom von etwa 10^{-4} bis 10^{-3} A änderte sich jede Schicht in charakteristischer Weise um einige $\frac{0}{100}$ bis %

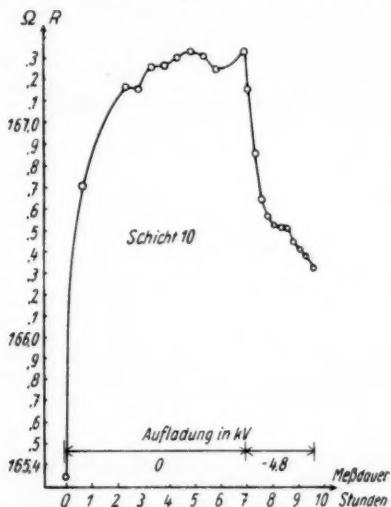


Abb. 17. Widerstandsänderung einer Schicht bei mehrstündiger Aufladung. Nach anfänglicher Zunahme des Widerstandes ohne Aufladung findet hier bei negativer Aufladung eine Abnahme des Widerstandes statt

des anfänglichen Widerstandswertes (vgl. Abb. 14, 15), um nach mehrstündiger Ruhe ihren alten Wert wieder anzunehmen. Dabei können zwar weder über Größe noch über Richtung bisher allgemeine Angaben gemacht werden. Es ist jedoch ein Zusammenhang mit der Dicke und dem Alterungszustand der Schicht zu vermuten.

3. Neben den augenblicklichen Widerstandsänderungen treten bei der Aufladung auch noch langsame Änderungen auf. Bei langer Aufladungsdauer (bis zu mehreren Stunden) ändert sich der Widerstand langsam um einige $\frac{0}{100}$ bis %, um auch wieder nach mehrstündiger Ruhe seinen alten Wert anzunehmen. Abb. 16 und 17 geben Beispiele dieses Verhaltens, das auch in den beiden Registrierungen der Abb. 18 und 19 zu erkennen ist. Hier sieht man, wie die ohne

Deubn

Aufla
beim
beimAbb.
beide
ders
bestä
nahm
hafte
ladun
zunah
Abna
28,69
+6,9
einer
von
Regis
iüber
werd
V
wan
noch
den

Aufladung ständig vorhandenen, langsamen Änderungen des Widerstandes beim Einschalten der Aufladung sofort eine andere Richtung annehmen und beim Abschalten wieder in alter Richtung weiter gehen. Auch hier können

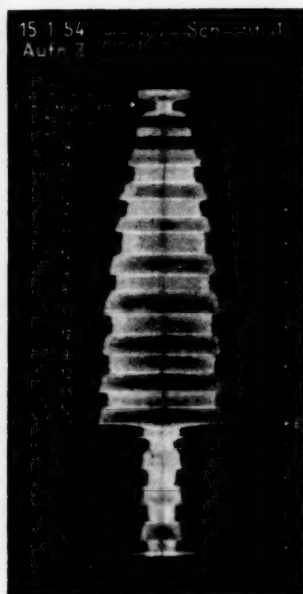


Abb. 18. Ausgewertete Registrierung, die beide Arten des Aufladungseffekts besonders deutlich zeigt. Ohne Aufladung (0) beständige, langsame Widerstandsabnahme; bei Auf- und Entladung sprunghafte Änderungen; während der Aufladungen (+) langsame Widerstandszunahme oder Stillstand der langsamen Abnahme. Schichtwiderstand $R = 28,69\% \text{ Ohm}$; Aufladungsspannung $U = +6,90 \text{ bis } +6,95 \text{ kV}$; Eichung E entspricht einer Widerstandsänderung der Schicht von $0,001 \text{ Ohm}$. Die Ziffern neben der Registrierung entsprechen der Ausschlagsänderung in beliebigen Einheiten

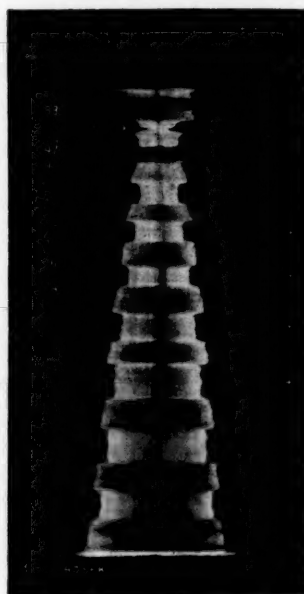


Abb. 19. Ausgewertete Registrierung, wie Abb. 18. Ohne Aufladung (0) beständige, langsame Widerstandsabnahme; bei Auf- und Entladung sprunghafte Änderungen, während der Aufladung (+) noch langsamere Abnahme oder Stillstand der langsamen Abnahme. Schichtwiderstand $R = 28,60 \text{ Ohm}$; Aufladungsspannung $U = +7 \text{ kV}$; Eichung E entspricht einer Widerstandsänderung der Schicht von $0,001 \text{ Ohm}$. Die Ziffern neben der Registrierung entsprechen wieder den Ausschlagsänderungen in beliebigen Einheiten. Die Brücke ist in beiden Aufnahmen so verstimmt, daß eine Widerstandszunahme einen kleineren Ausschlag ergibt

über Größe und Richtung allgemein bisher noch keine Angaben gemacht werden.

Von diesen drei Effekten ist der erste von den genannten Autoren einwandfrei gesichert und z. T. schon erklärt worden. Der zweite wurde bisher noch nicht beschrieben. Der dritte dagegen zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit den Erscheinungen, die von den Verfassern beobachtet wurden, die sich früher

mit dem Aufladungseffekt beschäftigt haben, und die von ihnen gelegentlich als „zweiter Effekt“ bezeichnet wurden. Angesichts der Kleinheit der Phänomene 2. und 3. sowie der Tatsache, daß beide noch völlig regellos zu sein scheinen, mag man den Standpunkt vertreten, daß es sich hier um Unsauberkeiten der Schichten oder der Apparatur handelt. Durch Kreuzversuche konnte aber einerseits gezeigt werden, daß die geschilderten Effekte Eigentümlichkeiten der Schichten waren. Andererseits ist geplant, mit einer neuen, vielseitigeren und leistungsfähigeren Apparatur auch diese beiden Effekte weiterzuverfolgen und zu klären.

Berlin, I. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1955.

Zur

Da
Sinne
ihre I
films
der B
der d
wird
nente
sität“
brauc
mehr
aus il
terist

M
larisa
tionsl
mikro
Konz
Wenn
hat,
zeich
eines
oft n
jekte
faltig
schei
zahl
grun
(insb
als I
techn
keit
nicht
lehre

A.

Zur Messung physikalischer Größen mit Hilfe der Farben

Von *Hans Wolter*

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Damit innerhalb eines dreidimensionalen Systems von Normalfarben im Sinne des Artikels Ann. Physik (6) 8, 11 (1950) eine jede Normalfarbe durch ihre Komponenten nach einer Basis (Basisfunktionen des Auges, des Farbfilms usw.) eindeutig gemessen wird, genügt nicht die lineare Unabhängigkeit der Basisfunktionen. Eine hierfür notwendige und hinreichende Bedingung, der die Basisfunktionen zu unterwerfen sind, wird aufgewiesen. Beschrieben wird ferner die Auswirkung der unmittelbaren Meßfehler an den Komponenten auf die drei Daten („Farbton“, „Sättigung“, „Mittelwert der Intensität“), die eine Normalfarbe charakterisieren. Zur Messung dieser Daten brauchen die Basisfunktionen nicht explizit bekannt zu sein; es genügt vielmehr, die Komponenten bekannter Normalfarben nach der Basis zu messen; aus ihnen lassen sich alle für die Normalfarbenmessung erforderlichen charakteristischen Zahlen der Basis berechnen.

1. Grundlegende Definitionen

Moderne Formen der Schlieren-, Phasenkontrast-, Interferenz- und Polarisationsverfahren erlauben die Messung der Brechungsindizes, Absorptionskoeffizienten und der Polarisierungseigenschaften makroskopischer oder mikroskopischer Objekte und mittelbar auch dadurch die Messung von Konzentrationen, Drucken, Temperaturen und anderen physikalischen Größen. Wenn aber die zu messende Mannigfaltigkeit selbst mehr als eine Dimension hat, genügt die eindimensionale Grauskala nicht zur uneindeutigen Kennzeichnung der zu messenden Größen in den verschiedenen Teilen des Bildes eines Objekts. Freilich kann man die verschiedenen interessierenden Größen oft nacheinander messen; doch versagt das Verfahren bei veränderlichen Objekten. Zur gleichzeitigen Kennzeichnung mehrdimensionaler Mannigfaltigkeiten sind die Farben (und zur „Registrierung“ der Farbfilm) die entscheidenden Hilfsmittel, und zwar grundsätzlich auch über die Dimensionszahl 3 hinaus, wenn man einen hinreichend allgemeinen Farbbegriff zugrunde legt und entsprechende allgemeine Nachweis- und Meßverfahren (insbesondere auch entsprechende Farbfilme) entwickelt. Da wir die Farben als Hilfsmittel, als „Zwischenregistrierungen“ in der physikalischen Meßtechnik benötigen und uns hier nicht für die Farben als Ausdruck einer Fähigkeit des menschlichen Auges interessieren, benötigen wir einen objektiveren, nicht so stark antropomorphen Farbbegriff wie die biophysikalische Farbenlehre. Deshalb wird der Begriff Farbe nach dem früheren Vorschlag des

Verfassers¹⁾, um die Unabhängigkeit vom Nachweismittel und von der Beleuchtung zu sichern, so definiert, daß er eine Eigenschaft des Körpers schlechthin erfaßt — ohne jeden Bezug auf eine spezielle Beleuchtung, ein spezielles Nachweismittel, z. B. das Auge. Fällt eine beliebige Strahlungsintensität der spektralen Verteilung $B(\nu)$ auf einen Körper und wandelt dieser die spektrale Verteilung in eine neue Funktion

$$B'(\nu) = F B(\nu) \quad (1.1)$$

um, so bezeichnen wir den Operator F , der jedes „einfallende“ $B(\nu)$ in das von dem Körper „ausfallende“ $B'(\nu)$ überführt, als den Farboperator des Körpers²⁾. Dieser Farboperator ist nur von dem Körper, nicht von der einfallenden Strahlung oder anderen Dingen abhängig. Er gibt dem Ausdruck „Dieser Körper hat eine ihm selbst zukommende Farbe“ seinen quantitativen Sinn.

Farboperatoren lassen sich im Linearitätsbereich wie andere lineare Operatoren durch Integralkerne oder durch Matrizen darstellen. Für fluoreszierende und auch für gewöhnliche Farbstoffe wird Herr Bigelmayer demnächst solche Matrizen numerisch mitteilen.³⁾

Spielt Fluoreszenz nicht herein, hat man also „gewöhnliche Farben“, vor sich, so ist der Zusammenhang zwischen einfallender und ausfallender spektraler Intensitätsverteilung einfach durch

$$B'(\nu) = f(\nu) \cdot B(\nu) \quad (1.2)$$

beschrieben mit der Funktion $f(\nu)$, die nur von dem Körper abhängt und alle Farbeigenschaften des Körpers erfaßt. $f(\nu)$, also der Quotient der ausfallenden und der einfallenden Strahlung, wurde daher in der früheren Arbeit³⁾ schlechthin die „Farbe des Körpers“ genannt. Der Operator gewöhnlicher Farben ist also einfach die Vorschrift „Multipliziere mit der Funktion $f(\nu)$ “.

2. Dimensionsfragen

Die Menge aller „gewöhnlichen“ Farben in diesem Sinne ist also die Menge aller Funktionen $f(\nu)$ mit $0 \leq f(\nu) \leq 1$, und die Menge aller Farben überhaupt hat die Mächtigkeit einer Operatorenmenge.

Unser Auge und der nach ihm orientierte einfachste Farbfilm freilich können nicht alle diese Farben unterscheiden. Sie verwenden drei „Basisfunktionen“ $b_1(\nu)$, $b_2(\nu)$, $b_3(\nu)$ und benutzen von einer Farbe $f(\nu)$ nur ihre drei Komponenten

$$x_k = \int f(\nu) b_k(\nu) d\nu \quad \text{für} \quad k = 1, 2, 3. \quad (2.1)$$

Aber mit n Integralphotometern und n Filtern, die jeweils eine Basisfunktion $b_1(\nu) \dots b_n(\nu)$ definieren, läßt sich eine n -dimensionale Mannigfaltigkeit von Komponenten messen. Nennt man Farben, deren Komponenten nach einer Basis $b_1(\nu) \dots b_n(\nu)$ gleich sind, äquivalent bez. dieser Basis, so kann man die Menge aller Farben nach dieser Äquivalenzrelation in Äquivalenzklassen einteilen; diese bilden ein n -dimensionales Kontinuum.

¹⁾ Göttinger Vortrag „Ziele und Wege der Farboperatorenlehre“ 1951.

²⁾ $\nu = \nu(\lambda)$ sei eine beliebig gewählte eigentlich monotone Funktion der Wellenlänge und heißt „Grundvariable“.

³⁾ H. Wolter, Ann. Physik (6) 8, 11 (1950).

Die Äquivalenzklassen nach der Basis unseres Auges bilden erfahrungsgemäß ein dreidimensionales Kontinuum. Nur durch diese physiologische Eigenschaft unseres Auges, eine dreidimensionale Basis zu verwenden, ist die Dimensionszahl 3 bevorzugt. Wer mit Farben im Sinne der oben gegebenen, objektiven und nicht anthropomorphen Definition physikalische Mannigfaltigkeiten kennzeichnen und mittelbar messen will, ist dabei grundsätzlich nicht auf die Dimensionszahl 3 beschränkt.

Da am Auge aber auch der zur Zeit existierende Farbfilm, der sich für die mittelbare Messung physikalischer Größen mittels der Farben als das zur Zeit zweckmäßigste Hilfsmittel anbietet, am menschlichen Auge orientiert ist, sei zunächst hier eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit Gegenstand der weiter ins einzelne gehenden Betrachtung.

3. Normalfarben

Zur eindeutigen stetigen Kennzeichnung einer dreidimensionalen Mannigfaltigkeit physikalischer Größen genügt das Äquivalenzklassensystem des Auges oder das des Farbfilms. Da die Äquivalenzklassen eines Farbfilms von Emulsion zu Emulsion und die des menschlichen Auges von Beobachter zu Beobachter sich ändern, ist zur Sicherstellung einer objektiven Messung nicht jede Mannigfaltigkeit von Farben als Repräsentantenmenge der Äquivalenzklassen geeignet. Die Messung geschieht z. B. durch Farbvergleich zwischen der das Objekt kennzeichnenden Farbe und der Farbe eines Testobjektes. Für die objektive Messung ist dabei erforderlich, daß in den Farben des Testobjektes zu jeder zu vergleichenden Farbe des Objektes die identische — nicht nur äquivalente (man sagt „bedingt gleiche“) — zum Vergleich angeboten wird.

Da bei vielen Verfahren wie mehrdimensionalen Farbschlieren- und Phasenkontrastverfahren rein additive Farbmischungen geschehen, stellt sich folgendes grundsätzliche Problem: Gibt es eine dreidimensionale Menge von Farben $f(v)$ so, daß jede additive Mischung aus ihnen wieder einer Farbe der Menge streng gleicht — nicht nur bezüglich einer Basis, z. B. eines Auges oder eines Films, äquivalent ist?

In der zitierten Arbeit wurde gezeigt, daß die „Normalfarben“ und nur diese das Problem lösen. Die Funktionen

$$f_{J, B, \mu}(v) = 2J \left\{ \frac{1-B}{2} + B \cos^2(\pi a(v-\mu)) \right\} \quad (3.1)$$

bilden ein System von Normalfarben zur Grundvariablen v und zum Grundintervall $1/a$. J heißt „Mittelwert“, B heißt „Sättigung“ und μ „Farbton“ in naheliegender Anlehnung an den üblichen Sprachgebrauch. Da a eine beliebig gewählte Konstante und $v = v(\lambda)$ irgendeine beliebig gewählte eigentlich monotone Funktion der Wellenlänge ist, gibt es eine große Zahl von Normalfarbensystemen. Manche sind realisierbar z. B. durch Rotationsdispersion zeigende Platten (Quarz senkrecht zur optischen Achse geschnitten oder dergleichen) zwischen drehbaren Polarisatoren; die Sättigung B kann von 1 kontinuierlich auf Null gebracht werden, wenn der Polarisationsgrad herabgesetzt wird oder doppelbrechende Kristallplatten zur Erzeugung einer Elliptizität mit eingefügt und passend gedreht werden.

Die Normalfarben nach (3.1) für ein gewähltes ν (λ) und ein fest gewähltes a bilden ein dreidimensionales Kontinuum entsprechend den drei kontinuierlichen Variablen J , B , μ .

4. Die Bedingung für eine ausreichende Basis

Aber nicht nur die für die Messung benutzten Farben, also die Repräsentanten in den Äquivalenzklassen, sind Bedingungen zu unterwerfen, wenn man objektive oder eindeutige Messungen wünscht. Auch die Basis selbst ist nicht willkürlich. Wünscht man zu entscheiden, welche Farbe aus einer z. B. dreidimensionalen Farbmenge in einem Farbschlierenbilde eines Objekts oder dergleichen vorliegt, so geschieht das bei den meisten praktischen Verfahren so, daß die Komponenten der Farbe nach einer Basis genommen werden und unter den Farben von Testobjekten diejenige gesucht wird, die gleiche Komponenten hat. Das geschieht bei dem Farbvergleich mit dem Auge, mit dem Farbfilm oder bei der Integralphotometrie mit Filterzusatz, und diese Verfahren unterscheiden sich wesentlich nur durch die jeweils benutzte Basis voneinander. Auch bei Normalfarben, bei denen man grundsätzlich unmittelbarer vorgehen könnte*), ist dies der am schnellsten zum Ziel führende Weg.

Eine Basis $b_1(\nu) \dots b_n(\nu)$ soll nun „für die dreidimensionale Farbmenge ausreichend“, kurz „ausreichend“ heißen, wenn aus den Komponenten

$$x_k = \int b_k(\nu) f(\nu) d\nu; \quad k = 1, \dots, n$$

der Farben nach der Basis eindeutig auf die Farbe $f(\nu)$ innerhalb der vorgegebenen Farbmenge selbst geschlossen werden kann. Der Forderung, daß die Komponenten sich aus der Farbe eindeutig ergeben, genügt trivialerweise jede Basis. Daß umgekehrt die Farbe innerhalb der dreidimensionalen Menge eindeutig aus den Komponenten bestimmbar ist, ist z. B. dann sicher nicht erfüllt, wenn eine Basis aus drei Funktionen $b_1(\nu)$, $b_2(\nu)$, $b_3(\nu)$ besteht, die linear abhängig sind. Denn dann gibt es drei Zahlen c_1 , c_2 , c_3 , die nicht alle verschwinden, so daß

$$c_1 b_1(\nu) + c_2 b_2(\nu) + c_3 b_3(\nu) = 0 \quad (4.1)$$

für alle ν ist. Ist z. B. $c_3 \neq 0$, so kann

$$\begin{aligned} x_3 &= \int f(\nu) b_3(\nu) d\nu = -\frac{c_1}{c_3} \int f(\nu) b_1(\nu) d\nu - \frac{c_2}{c_3} \int f(\nu) b_2(\nu) d\nu \\ &= -\frac{c_1}{c_3} x_1 - \frac{c_2}{c_3} x_2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

ebenso gut aus den beiden Komponenten x_1 , x_2 berechnet wie gemessen werden. Effektiv sind dann nur zwei Größen gemessen, und daraus können nur zwei, nicht die drei charakteristischen Daten einer Farbe aus einer dreidimensionalen Mannigfaltigkeit (z. B. die Daten J , B , μ einer Normalfarbe) berechnet werden.

Die lineare Unabhängigkeit ist aber nur eine notwendige, nicht hinreichende Bedingung. Die notwendige und hinreichende Bedingung, die für jede Farbmenge anders lautet, ist für die besonders wichtigen Normalfarben in folgendem Satz ausgesprochen:

*) Ann. Physik (6) 8, 11 (1950).

Satz über ausreichende Basis:

Eine Basis $b_1(v), \dots, b_n(v)$ ist zur eindeutigen Bestimmung einer Normalfarbe aus der dreidimensionalen Normalfarbenmenge

$$f_{J, B, \mu}(v) = 2J \left\{ \frac{1-B}{2} + B \cdot \cos^2(\pi a(v-\mu)) \right\}; (a \text{ fest}) \quad (4.3)$$

ausreichend — d. h. durch die Komponenten

$$x_k = \int b_k(v) f_{J, B, \mu}(v) dv \quad \text{für} \quad k = 1, \dots, n \quad (4.4)$$

sind die drei Daten J („Mittelwert“), B („Sättigung“) und μ („Farbton“) eindeutig bestimmt — dann und nur dann, wenn die n komplexen Zahlen

$$z_k = \int b_k(v) \cdot e^{2\pi i a v} dv : \int b_k(v) dv \quad (4.5)$$

(genannt charakteristische Zahlen der Basis) in der Gaußschen Zahlenebene eine Fläche mit von Null verschiedenem Flächeninhalt aufspannen (Abb. 1), mit anderen Worten, wenn die Punkte z_k nicht alle in einer Geraden liegen. (Die Größe der aufgespannten Fläche ist bei 3 Basisfunktionen zugleich ein Maß für die Meßgenauigkeit.)

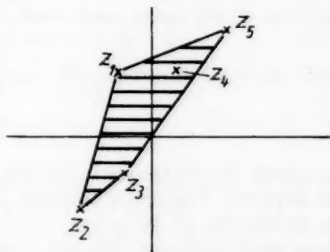


Abb. 1. Die charakteristischen Zahlen z_k in der Gaußschen Zahlenebene und der von ihnen aufgespannte Flächeninhalt

5. Beweis des Satzes

Zunächst sei die Dimensionszahl $n = 3$. Nach Gln. (4.3) und (4.4) ist dann

$$x_k = \int b_k(v) \cdot \left\{ \frac{1-B}{2} + B \cos^2(\pi a(v-\mu)) \right\} dv \cdot 2J, \quad (5.1)$$

d. h.

$$x_k = \int b_k(v) \{ 1 - B + B(1 + \cos 2\pi a(v-\mu)) \} dv \cdot J \quad (5.2)$$

$$x_k = J \int b_k(v) dv \quad (5.3)$$

$$+ J B \cos 2\pi a \mu \int b_k(v) \cos 2\pi a v dv$$

$$+ J B \sin 2\pi a \mu \int b_k(v) \sin 2\pi a v dv$$

$$\frac{x_k}{\int b_k(v) dv} = \xi + \eta \operatorname{Re} z_k + \zeta \operatorname{Im} z_k \quad \text{für} \quad k = 1, 2, 3 \quad (5.4)$$

mit den transformierten Daten⁴⁾

$$\xi = J \quad (5.5)$$

$$\eta = J B \cos 2\pi a \mu, \quad (5.6)$$

$$\zeta = J B \sin 2\pi a \mu, \quad (5.7)$$

⁴⁾ Die

$$q_k = \int b_k(v) dv \quad (5.11)$$

können wir durchweg auf 1 normiert denken ohne wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit, solange die Basis als bekannt gelten kann. Die Basis heißt dann eine „normierte Basis“. Da wir in Ziffer 9 aber Farbmessungen an Normalfarben auch mit unbekannter Basis vornehmen wollen, sei über q_k nicht speziell verfügt.

aus denen sich J , B , μ ebenfalls eindeutig nach

$$J = \xi, \quad (5.8)$$

$$B = \frac{1}{\xi} \cdot \sqrt{\eta^2 + \zeta^2} \quad (5.9)$$

$$\mu = \frac{1}{2\pi a} \arctan \frac{\zeta}{\eta} \quad (5.10)$$

berechnen lassen. Die Quadrantenbestimmung zu Gl. (5.10) geschieht unmittelbar nach (5.6) und (5.7).

Die 3 Gleichungen (5.4) sind genau dann eindeutig nach ξ , η , ζ und wegen (5.8) bis (5.10) daher auch nach J , B , μ auflösbar, wenn die Determinante

$$D = \begin{vmatrix} 1 & \operatorname{Re} z_1 & \operatorname{Im} z_1 \\ 1 & \operatorname{Re} z_2 & \operatorname{Im} z_2 \\ 1 & \operatorname{Re} z_3 & \operatorname{Im} z_3 \end{vmatrix} \neq 0 \quad (5.12)$$

ist. Diese Determinante⁵⁾ ist aber in der analytischen Geometrie der Ebene der doppelte Flächeninhalt eines Dreiecks mit Eckpunkten, deren Abszissen die Zahlen $\operatorname{Re} z_1$, $\operatorname{Re} z_2$ bzw. $\operatorname{Re} z_3$ und deren Ordinaten $\operatorname{Im} z_1$, $\operatorname{Im} z_2$ bzw. $\operatorname{Im} z_3$ sind. Nach der üblichen Veranschaulichung von Realteil und Imaginärteil einer komplexen Zahl in der Gaußschen Zahlenebene ist $D/2$ damit der Inhalt des von den 3 Punkten z_1 , z_2 , z_3 in der Gaußschen Zahlenebene aufgespannten Dreiecks.

Das ist für $n = 3$ der Inhalt des zu beweisenden Satzes. Die Verallgemeinerung auf $n \geq 1$ ergibt sich so. Für beliebiges n umfaßt (5.4) n Gleichungen. Diese sind nach einem bekannten Satz der Algebra genau dann nach ξ , η , ζ eindeutig auflösbar, wenn die Matrix

$$\begin{vmatrix} 1 & \operatorname{Re} z_1 & \operatorname{Im} z_1 \\ 1 & \operatorname{Re} z_2 & \operatorname{Im} z_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \operatorname{Re} z_n & \operatorname{Im} z_n \end{vmatrix} \quad (5.13)$$

den Rang 3 hat, also mindestens eine dreizeilige Unterdeterminante

$$\begin{vmatrix} 1 & \operatorname{Re} z_i & \operatorname{Im} z_i \\ 1 & \operatorname{Re} z_k & \operatorname{Im} z_k \\ 1 & \operatorname{Re} z_l & \operatorname{Im} z_l \end{vmatrix} \neq 0 \quad (5.14)$$

ist, d. h. mindestens 3 Punkte z_k in der Gaußschen Zahlenebene nicht in einer Geraden liegen, d. h. nicht alle Punkte z_k in einer Geraden liegen, w. z. b. w.

6. Ein Beispiel für eine ausreichende Basis

Da zwei Punkte stets in einer Geraden liegen, muß eine ausreichende Basis mindestens aus 3 Basisfunktionen bestehen.

⁵⁾ Für linear abhängige Funktionen erfüllen offenbar die z_k eine Gleichung $c_1 z_1 + c_2 z_2 + c_3 z_3 = 0$; trivialerweise ist dann $D = 0$.

Die prinzipiell einfachste dreidimensionale Basis ist die „Dreipunkt-basis“, bei der die Werte $f(\nu)$ lediglich an drei Wellenlängen des Spektrums gemessen werden, an $\nu = \mu_1, \mu_2, \mu_3$. Die Basis ist dann

$$b_k(\nu) = \delta(\nu - \mu_k); \quad k = 1, 2, 3; \quad (6.1)$$

δ bezeichne die Sommerfeldsche Zackenfunktion (meist „Diracsche Deltafunktion“ genannt). Dann ist

$$z_k = \int \delta(\nu - \mu_k) e^{2\pi i a \nu} d\nu = e^{2\pi i a \mu_k}. \quad (6.2)$$

Alle z_k sind also Punkte des Einheitskreises. Um den Flächeninhalt des von ihnen aufgespannten Dreiecks möglichst groß zu machen, wird man die Punkte gleichabständig wählen nach

$$a\mu_3 - a\mu_2 = a\mu_2 - a\mu_1 = a\mu_1 - a\mu_3 = \frac{1}{3} \quad (6.3)$$

und die Punkte z_k also auf die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks legen (Abb. 2). Der große Flächeninhalt

$$\frac{1}{2} |D| = \frac{3}{4} \sqrt{3} \approx 1,3$$

sichert große Meßgenauigkeit (Ziffer 8). Daß dieser Flächeninhalt der größte mit 3 Basisfunktionen erreichbare ist, wird in Ziffer 9 gezeigt.

Für Normalfarben mit einem a , das zum sichtbaren Spektrum zweckmäßig gewählt ist (d. h. bei einer Realisierung mit Quarzplatte soll die Dicke etwa 4 bis 6 mm betragen), stellt die König-Diterici-Basis (natürlich dann auch die J B K-Basis) und die Basis der Agfa-Color-Farbfilm je eine ausreichende Basis dar. Näheres hierzu wird von einem Mitarbeiter des Verfassers veröffentlicht.

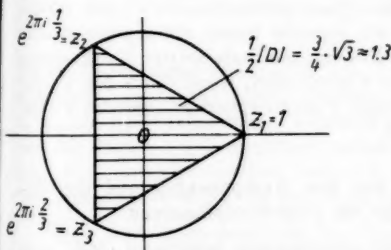


Abb. 2. Die charakteristischen Zahlen einer gleichabständigen Dreipunktbasis

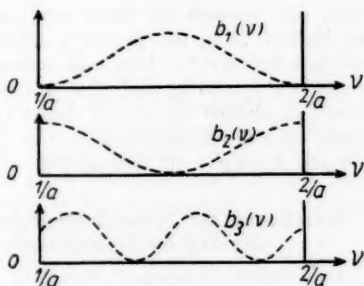


Abb. 3. Beispiel einer nicht ausreichenden Basis nach Gln. (7.1)

7. Ein Beispiel für eine linear unabhängige, aber nicht ausreichende Basis

Wir betrachten die Basis nach Abb. 3

$$\begin{aligned} b_1(\nu) &= 2a \cos^2(\pi a \nu), \\ b_2(\nu) &= 2a \cos^2\left(\pi a \nu - \frac{\pi}{2}\right), \\ b_3(\nu) &= 2a \cos^2(2\pi a \nu + c) \end{aligned} \quad (7.1)$$

für $\frac{1}{a} \leq \nu < \frac{1}{2a}$ und $b_1(\nu) = b_2(\nu) = b_3(\nu) = 0$ sonst.

c sei eine beliebig wählbare Konstante, z. B. 0. Die drei Basisfunktionen sind offenbar linear unabhängig, da bekanntlich lineares Zusammensetzen von Schwingungen (b_1 und b_2) derselben Frequenz nicht zu einer Schwingung doppelter Frequenz (b_3) führen kann.

Die z_k ergeben sich zu

$$\begin{aligned} z_1 &= 2a \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \cos^2(\pi a v) e^{2\pi i a v} dv \\ &= a \int (1 + \cos 2\pi a v) e^{2\pi i a v} dv = a \int \cos 2\pi a v e^{2\pi i a v} dv \\ z_1 &= \frac{a}{2} \left\{ \int e^{4\pi i a v} dv + \int 1 dv \right\} = \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} z_2 &= 2a \int \cos^2(\pi a v - \frac{\pi}{2}) e^{2\pi i a v} dv \\ &= a \int \cos(\pi - 2\pi a v) e^{2\pi i a v} dv. \\ z_2 &= -a \int \cos 2\pi a v e^{2\pi i a v} dv = -\frac{1}{2} \\ z_3 &= 2a \int \cos^2(2\pi a v + c) e^{2\pi i a v} dv, \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{a}{2} e^{ic} \int e^{6\pi i a v} dv + \frac{a}{2} e^{-ic} \int e^{2\pi i a v} dv \\ z_3 &= 0; \end{aligned} \quad (7.4)$$

also liegen die z_k in einer Geraden. Die Basis (7.1) ist nicht ausreichend.

Ein Rezept, wie man weitere linear unabhängige Funktionen konstruieren kann, die dennoch als Basis nicht ausreichen, entnimmt man unmittelbar der Formel (4.5), die ja die z_k als erste „Fourierkoeffizienten“ der Basisfunktion definiert⁶⁾. Hat man einmal ein System linear abhängiger Funktionen, wie b_1 und b_2 nach (7.1) mit der Konstanten a als dritter Funktion es bilden, so bleiben die z_k und damit $D = 0$ unberührt, wenn einer der Funktionen (hier der Konstanten $1/2$) nur „höhere Fourierglieder“ (hier die Funktion $\cos(4\pi a v + c)$) hinzugefügt wird.

8. Berechnung der Normalfarbandaten aus den Komponenten und die Bedeutung der Determinante für die Fehlerfortpflanzung

Das Gleichungssystem (5.4), aus drei Gleichungen bestehend, läßt sich nach den unbekannten Daten ξ , η , ζ der Normalfarbe auflösen, wenn die Hauptdeterminante des Gleichungssystems nicht verschwindet. Dann ist⁷⁾

$$\xi = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} \frac{x_1}{q_1} & \operatorname{Re} z_1 & \operatorname{Im} z_1 \\ \frac{x_2}{q_2} & \operatorname{Re} z_2 & \operatorname{Im} z_2 \\ \frac{x_3}{q_3} & \operatorname{Re} z_3 & \operatorname{Im} z_3 \end{vmatrix} = \frac{\frac{x_1}{q_1} \operatorname{Im}(z_2 z_3) + \frac{x_2}{q_2} \operatorname{Im}(z_3 z_1) + \frac{x_3}{q_3} \operatorname{Im}(z_1 z_2)}{D} \quad (8.1)$$

⁶⁾ Da die $b_k(v)$ nicht periodisch zu sein brauchen, wird von Fourierkoeffizienten nur im übertragenen Sinne gesprochen.

⁷⁾ Der Querstrich bei z_k bedeutet die konjugiert komplexe Zahl zu z_k .

$$\eta = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} 1 & \frac{x_1}{q_1} & \Im m z_1 \\ 1 & \frac{x_2}{q_2} & \Im m z_2 \\ 1 & \frac{x_3}{q_3} & \Im m z_3 \end{vmatrix} = \Im m \frac{\mathfrak{Q}}{D} \quad (8.2)$$

$$\zeta = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} 1 & \Re e z_1 & \frac{x_1}{q_1} \\ 1 & \Re e z_2 & \frac{x_2}{q_2} \\ 1 & \Re e z_3 & \frac{x_3}{q_3} \end{vmatrix} = -\Re e \frac{\mathfrak{Q}}{D} \quad (8.3)$$

mit

$$\mathfrak{Q} = \frac{x_1}{q_1} (z_2 - z_3) + \frac{x_2}{q_2} (z_3 - z_1) + \frac{x_3}{q_3} (z_1 - z_2). \quad (8.4)$$

Da hiernach und der Definition von η bzw. ζ gilt

$$\eta + i \zeta = J B e^{2\pi i a \mu} = \frac{1}{D} (\Im m \mathfrak{Q} - i \Re e \mathfrak{Q}), \quad (8.5)$$

so folgt

$$J B e^{2\pi i a \mu} = \frac{\mathfrak{Q}}{i D} \quad (8.6)$$

und schließlich

$$J \cdot B = \left| \frac{\mathfrak{Q}}{D} \right| \quad (8.7)$$

$$2\pi a \mu = \arg \frac{\mathfrak{Q}}{D} - \frac{\pi}{2}. \quad (8.8)$$

Diese Gleichungen zusammen mit $\xi = J$ und Gl. (8.1) lassen J , B und μ aus den gemessenen Komponenten und den charakteristischen Größen z_1 , z_2 , z_3 der Basis berechnen. Wesentlich an diesem Ergebnis ist vor allem, daß sich die Daten der Normfarbe allein aus ihren Komponenten nach der Basis und den charakteristischen Zahlen z_k und den Normierungszahlen q_k berechnen lassen, aber sonst von der Basis nichts bekannt zu sein braucht.

Über die Auswirkung der an den Komponenten vorliegenden Meßfehler dx_k auf die Fehler $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ des Resultats geben dann die vollständigen Differentiale der ξ , η , ζ nach Gl. (8.1) bis (8.8) Auskunft. Es ist

$$\frac{\partial \xi}{\partial x_1} = \frac{1}{q_1 D} \begin{vmatrix} \Re e z_2 & \Im m z_2 \\ \Re e z_3 & \Im m z_3 \end{vmatrix} = \frac{1}{q_1 D} \Im m (z_2 z_3) \quad (8.9)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x_1} = \frac{1}{q_1 D} \begin{vmatrix} \Im m z_2 & 1 \\ \Im m z_3 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{q_1 D} \Im m (z_2 - z_3) \quad (8.10)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} = \frac{1}{q_1 D} \begin{vmatrix} 1 & \Re e z_2 \\ 1 & \Re e z_3 \end{vmatrix} = \frac{1}{q_1 D} \Re e (z_3 - z_2) \quad \text{usw.} \quad (8.11)$$

Daher folgt

$$d\tilde{\xi} = \frac{1}{D} \left\{ \Im m(\tilde{z}_2 z_3) \frac{dx_1}{q_1} + \Im m(\tilde{z}_3 z_1) \frac{dx_2}{q_2} + \Im m(\tilde{z}_1 z_2) \frac{dx_3}{q_3} \right\} \quad (8.12)$$

$$d\eta = \frac{1}{D} \Im m \left\{ (z_2 - z_3) \frac{dx_1}{q_1} + (z_3 - z_1) \frac{dx_2}{q_2} + (z_1 - z_2) \frac{dx_3}{q_3} \right\} \quad (8.13)$$

$$d\tilde{z} = -\frac{1}{D} \Re e \left\{ (z_2 - z_3) \frac{dx_1}{q_1} + (z_3 - z_1) \frac{dx_2}{q_2} + (z_1 - z_2) \frac{dx_3}{q_3} \right\}. \quad (8.14)$$

Je kleiner das im Nenner stehende D ist, desto unangenehmer wirken sich die an den Komponenten unvermeidlichen Meßfehler auf das Resultat aus.

Die als so wesentlich erkannte Determinante D läßt sich noch einfacher schreiben:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{i} \begin{vmatrix} 1 & \Re e z_1 & i \Im m z_1 \\ 1 & \Re e z_2 & i \Im m z_2 \\ 1 & \Re e z_3 & i \Im m z_3 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{i} (\Re e z_2 \cdot i \Im m z_3 - \Re e z_3 \cdot i \Im m z_2) + \dots \\ &= \Im m (\Re e z_2 - i \Im m z_2) (\Re e z_3 + i \Im m z_3) + \dots \\ D &= \Im m (\tilde{z}_2 z_3 + \tilde{z}_3 z_1 + \tilde{z}_1 z_2). \end{aligned} \quad (8.15)$$

9. Auswertung bei einer regelmäßigen Dreipunktbasis

Speziell bei einer „regelmäßigen Dreipunktbasis“ nach den Gln. (6.1) und (6.3) mit

$$z_k = e^{\frac{2\pi i k - 1}{3}} \quad \text{für } k = 1, 2, 3 \quad (9.1)$$

ist nach Gl. (8.15)

$$\begin{aligned} D &= \Im m \left(e^{-2\pi i \frac{2}{3}} + e^{-2\pi i \frac{2}{3}} + e^{+2\pi i \frac{1}{3}} \right) \\ &= 3 \cdot \sin 120^\circ = \frac{3}{2} \sqrt{3} \approx 2,6 \end{aligned} \quad (9.2)$$

in Übereinstimmung mit S. 335. Ferner ist nach Gl. (8.1)

$$\begin{aligned} J &= \xi = \frac{2}{3 \cdot \sqrt{3}} \left(x_1 \Im m \left(e^{-2\pi i \frac{2}{3}} \right) + x_2 \Im m \left(e^{-2\pi i \frac{2}{3}} \right) + x_3 \Im m \left(e^{-2\pi i \frac{1}{3}} \right) \right) \\ &= \frac{2}{3 \cdot \sqrt{3}} \cdot \sin 120^\circ \cdot (x_1 + x_2 + x_3) \\ J &= \xi = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3}. \end{aligned} \quad (9.3)$$

Der Mittelwert J der Normalfarbe ist also gleich dem Mittelwert der Komponenten bezüglich der Dreipunktbasis. Da

$$z_2 - z_3 = i\sqrt{3}; \quad z_3 - z_1 = -\frac{3}{2} - \frac{i}{2}\sqrt{3}; \quad z_1 - z_2 = \frac{3}{2} - \frac{i}{2}\sqrt{3}, \quad (9.4)$$

so folgt

$$\Re e = \frac{3}{2} (x_3 - x_2) + i\sqrt{3} \left(x_1 - \frac{x_2}{2} - \frac{x_3}{2} \right) \quad (9.5)$$

und schließlich nach (8.2) und (8.3)

$$\eta = \frac{\Im \mathfrak{L}}{D} = \frac{2x_1 - x_2 - x_3}{3}, \quad (9.6)$$

$$\zeta = -\frac{\Re \mathfrak{L}}{D} = \frac{x_2 - x_3}{\sqrt{3}}. \quad (9.7)$$

Daraus erhält man den Betrag

$$\sqrt{\eta^2 + \zeta^2} = J B = \frac{2}{3} \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - x_1 x_2 - x_2 x_3 - x_3 x_1}; \quad (9.8)$$

also ist nach Gl. (9.3) die Sättigung

$$B = 2 \cdot \frac{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - x_1 x_2 - x_2 x_3 - x_3 x_1}}{x_1 + x_2 + x_3} \quad (9.9)$$

d. h.

$$B = 2 \sqrt{1 - 3 \frac{x_1 x_2 + x_2 x_3 + x_3 x_1}{(x_1 + x_2 + x_3)^2}}. \quad (9.10)$$

Der Farbton errechnet sich nach Gl. (5.10) zu

$$2\pi a\mu = \arctan \left(\sqrt{3} \frac{x_2 - x_3}{2x_1 - x_2 - x_3} \right). \quad (9.11)$$

Die Zweideutigkeit des \arctan führt auf zwei Lösungen. Wegen Gl. (9.7) ist diejenige von beiden richtig, für die $\sin(2\pi a\mu)$ dasselbe Vorzeichen wie $x_2 - x_3$ hat.

10. Eine obere Schranke für die charakteristischen Zahlen und den Flächeninhalt $\frac{1}{2} D$ bei nirgends negativen Basisfunktionen

Ist die Basisfunktion $b_k(\nu)$ reell und nirgends negativ — so ist es meist in der Praxis —; dann gilt für die zugehörige charakteristische Zahl z_k

$$|z_k| = \frac{\left| \int b_k(\nu) e^{2\pi i a \nu} d\nu \right|}{\int b_k(\nu) d\nu} \leq \frac{\int |b_k(\nu)| e^{2\pi i a \nu} d\nu}{\int b_k(\nu) d\nu}, \quad (10.1)$$

$$|z_k| \leq 1. \quad (10.2)$$

Der Determinantenbetrag $|D|$ ist daher höchstens gleich dem doppelten Flächeninhalt eines dem Einheitskreise einbeschriebenen gleichseitigen Dreiecks; d. h.

$$|D| \leq \frac{3}{2} \sqrt{3} \approx 2,6. \quad (10.3)$$

Optimale Meßgenauigkeit gibt also bei drei Basisfunktionen die in Ziffer 6 behandelte Dreipunktbasis, bei der die Werte der zu messenden Normalfarben einfach an drei „gut verteilten“ (d. h. nach Gl. (6.3) verteilten) Wellenlängen des Spektrums gemessen werden.

11. Messung der charakteristischen Zahlen z_k und der Determinante D bei unbekannter Basis

Oft ist die Basis nicht bekannt, und ihre explizite Messung ist schwierig. Deshalb ist es sehr angenehm, daß die für alle Messungen mit Normalfarben

maßgebenden Charakteristika z_k der Basis und daher D ohne explizite Kenntnis der Basisfunktionen $b_k(v)$ mit bekannten Normalfarben gemessen werden können.

Sind zwei Normalfarben aus ihrer Herstellung oder nach dem in der früheren Arbeit angegebenen spektroskopischen Verfahren bekannt, d. h. sind ihre Daten J_1, B_1, μ_1 bzw. J_2, B_2, μ_2 und dann nach (5.5), (5.6) und (5.7) auch ihre transformierten Daten $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2$ bekannt, so gibt eine Messung der Komponenten ${}_1x_k$ für die erste Normalfarbe, und der Komponenten ${}_2x_k$ für die zweite Normalfarbe nach Gl. (5.4) die 6 Gleichungen

$$\frac{{}_l x_k}{q_k} = \xi_l + \eta_l \cdot \Re z_k + \zeta_l \Im z_k \quad (\text{für } l = 1, 2 \text{ und } k = 1, 2, 3). \quad (11.1)$$

Dieses Gleichungssystem kann nach den Unbekannten

$$\Re z_1, \Re z_2, \Re z_3, \Im z_1, \Im z_2, \Im z_3$$

aufgelöst werden, wenn die Hauptdeterminante

$$\begin{vmatrix} \eta_1 & \zeta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \eta_2 & \zeta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_1 & \zeta_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_2 & \zeta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta_1 & \zeta_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta_2 & \zeta_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \eta_1 & \zeta_1 \\ \eta_2 & \zeta_2 \end{vmatrix}^3 = (J_1 B_1 J_2 B_2 \sin 2\pi a (\mu_2 - \mu_1))^3 \quad (11.2)$$

nicht verschwindet. Um das zu erreichen, wählt man 2 Normalfarben so, daß ihre Mittelwerte J_1 und J_2 und ihre Sättigungen B_1 und B_2 von 0 verschieden und ihre Farbtöne μ_1 und μ_2 weder gleich noch komplementär (komplementär heißt $\pi/2 a (\mu_2 - \mu_1) = \pi$) sind. Dann können aus einer Messung ihrer Komponenten nach der Basis ihre charakteristischen Zahlen z_k berechnet werden. Die Berechnung selbst ist einfach, da das System in 3 Systeme aus je zwei Gleichungen mit 2 Unbekannten zerspaltet

$$\frac{{}_1 x_k}{q_k} - \xi_1 = \eta_1 \Re z_k + \zeta_1 \Im z_k, \quad (11.3)$$

$$\frac{{}_2 x_k}{q_k} - \xi_2 = \eta_2 \Re z_k + \zeta_2 \Im z_k; \quad (k = 1, 2, 3). \quad (11.4)$$

Die Lösung ist

$$z_k = \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{{}_1 x_k}{q_k} - \xi_1 \right) & \zeta_1 \\ \left(\frac{{}_2 x_k}{q_k} - \xi_2 \right) & \zeta_2 \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} \eta_1 & \left(\frac{{}_1 x_k}{q_k} - \xi_1 \right) \\ \eta_2 & \left(\frac{{}_2 x_k}{q_k} - \xi_2 \right) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \eta_1 & \zeta_1 \\ \eta_2 & \zeta_2 \end{vmatrix}}, \quad (11.5)$$

$$z_k = \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{{}_1 x_k}{q_k} - \xi_1 \right) & \eta_1 \\ \left(\frac{{}_2 x_k}{q_k} - \xi_2 \right) & \eta_2 \end{vmatrix} + i \begin{vmatrix} \left(\frac{{}_1 x_k}{q_k} - \xi_1 \right) & \zeta_1 \\ \left(\frac{{}_2 x_k}{q_k} - \xi_2 \right) & \zeta_2 \end{vmatrix}}{i \begin{vmatrix} \eta_1 & \zeta_1 \\ \eta_2 & \zeta_2 \end{vmatrix}}, \quad (11.6)$$

$$z_k = \frac{\begin{vmatrix} \binom{1^x k}{k} - \xi_1 & (\eta_1 + i \zeta_1) \\ \binom{2^x k}{k} - \xi_2 & (\eta_2 + i \zeta_2) \end{vmatrix}}{i \begin{vmatrix} \eta_1 & \zeta_1 \\ \eta_2 & \zeta_2 \end{vmatrix}}, \quad (11.7)$$

$$z_k = \frac{\begin{vmatrix} \binom{1^x k}{k} - \xi_1 & J_1 B_1 e^{2\pi i a \mu_1} \\ \binom{2^x k}{k} - \xi_2 & J_2 B_2 e^{2\pi i a \mu_2} \end{vmatrix}}{i \begin{vmatrix} \eta_1 & \zeta_1 \\ \eta_2 & \zeta_2 \end{vmatrix}}, \quad (11.8)$$

$$z_k = i \frac{J_1 B_1 \left(\binom{2^x k}{k} - J_2 \right) e^{2\pi i a \mu_1} - J_2 B_2 \left(\binom{1^x k}{k} - J_1 \right) e^{2\pi i a \mu_2}}{J_1 J_2 B_1 B_2 \cdot \sin 2\pi a (\mu_2 \mu_1)}, \quad (11.9)$$

$$z_k = i \frac{B_1 (J_2 - 1) e^{2\pi i a \mu_1} - B_2 (J_1 - 1) e^{2\pi i a \mu_2}}{B_1 B_2 \cdot \sin 2\pi a (\mu_2 - \mu_1)}. \quad (11.10)$$

Damit ist das Problem nahezu gelöst. Jedoch ist noch die Messung des Normierungsintegrals $q_k = \int b_k(v) dv$ erforderlich, eine bei unbekannter Basis nicht triviale Maßnahme. Dazu wird z. B. mit einer variablen Normalfarbe von bekanntem konstantem Mittelwert J der Farbton μ einmal um den ganzen Farbkreis herumgefahren (bei Drehpolarisationsfarben also der Polisorator um 180° kontinuierlich gedreht) und über die gemessenen Komponenten $x_k(\mu)$ integriert. Da nach Gl. (5.3)

$$\frac{1}{J} \cdot x_k(\mu) = q_k + B \cdot \cos 2\pi a \mu \int b_k(v) \cos 2\pi a v dv + B \sin 2\pi a \mu \int b_k(v) \sin 2\pi a v dv \quad (11.11)$$

ist, folgt nämlich, da die Länge des Integrationsintervalls $1/a$ ist,

$$\frac{a}{J} \int x_k(\mu) d\mu = q_k. \quad (11.12)$$

Eine solche Integration ist zur Gewinnung des Normierungsintegrals nicht unbedingt erforderlich. Vielmehr genügt es, drei Normalfarben (z. B. gleichabständige gesättigte Normalfarben mit $\mu_1 - \mu_2 = \mu_2 - \mu_3 = \mu_3 - \mu_1$) als Test-Normalfarben heranzuziehen; denn analog Gl. (11.3) hat man dann die 9 Gleichungen

$$i x_k \frac{1}{q_k} - \eta_l \operatorname{Re} z_k - \zeta_l \operatorname{Im} z_k = \xi_l \quad \text{für } l = 1, 2, 3 \quad \text{und } k = 1, 2, 3. \quad (11.13)$$

Dieses System spaltet in drei Systeme auf für jeweils festes k ; die Hauptdeterminante des k -ten Systems ist

$$\Delta_k = \begin{vmatrix} 1^x k & \eta_1 & \zeta_1 \\ 2^x k & \eta_2 & \zeta_2 \\ 3^x k & \eta_3 & \zeta_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1^x k J_2 B_2 J_3 B_3 \sin 2\pi a (\mu_3 - \mu_2) \\ + 2^x k J_3 B_3 J_1 B_1 \sin 2\pi a (\mu_1 - \mu_3) \\ + 3^x k J_1 B_1 J_2 B_2 \sin 2\pi a (\mu_2 - \mu_1) \end{vmatrix}. \quad (11.14)$$

Sind speziell die drei Farben gleichabständig, so ist

$$\Delta_k = (1^x k J_2 B_2 J_3 B_3 + 2^x k J_3 B_3 J_1 B_1 + 3^x k J_1 B_1 J_2 B_2) \cdot \sin 120^\circ. \quad (11.15)$$

Für gleichabständige Farben der Sättigung $B_k = 1$ und gleichen Mittelwerts J folgt

$$A_k = J^2 \cdot ({}_1x_k + {}_2x_k + {}_3x_k) \cdot \sin 120^\circ. \quad (11.16)$$

Löst man (11.13) nach $1/q_k$ auf, so erhält man

$$\frac{1}{q_k} = \frac{1}{A_k} \begin{vmatrix} \xi_1 & \eta_1 & \zeta_1 \\ \xi_2 & \eta_2 & \zeta_2 \\ \xi_3 & \eta_3 & \zeta_3 \end{vmatrix}. \quad (11.17)$$

Bei drei gleichabständigen Normalfarben folgt also

$$q_k = \frac{{}_1x_k J_2 J_3 B_2 J_3 B_3 + {}_2x_k J_3 B_3 J_1 B_1 + {}_3x_k J_1 B_1 J_2 B_2}{J_1 J_2 B_2 J_3 B_3 + J_2 J_3 B_3 J_1 B_1 + J_3 J_1 B_1 J_2 B_2}. \quad (11.18)$$

Benutzt man speziell Sättigungen 1, so wird einfach

$$q_k = \frac{1}{3} \left(\frac{{}_1x_k}{J_1} + \frac{{}_2x_k}{J_2} + \frac{{}_3x_k}{J_3} \right). \quad (11.19)$$

Realisiert man die drei Test-Normalfarben als Drehpolarisationsfarben größter Helligkeit, so haben die drei Mittelwerte J_k gleiche Werte J und man erhält

$$J \cdot q_k = \frac{1}{3} ({}_1x_k + {}_2x_k + {}_3x_k). \quad (11.20)$$

Mit den hiernach bekannten Normierungsintegralen q_k kann man in die Gln. (11.9) und (11.10) eingehen; oder aber man kann unmittelbar aus Gl. (11.13) entnehmen

$$\operatorname{Re} z_k = -\frac{1}{A_k} \begin{vmatrix} {}_1x_k & \xi_1 & \zeta_1 \\ {}_2x_k & \xi_2 & \zeta_2 \\ {}_3x_k & \xi_3 & \zeta_3 \end{vmatrix} \quad (11.21)$$

$$\operatorname{Im} z_k = -\frac{1}{A_k} \begin{vmatrix} {}_1x_k & \eta_1 & \xi_1 \\ {}_2x_k & \eta_2 & \xi_2 \\ {}_3x_k & \eta_3 & \xi_3 \end{vmatrix} = \frac{1}{A_k} \begin{vmatrix} {}_1x_k & \xi_1 & \eta_1 \\ {}_2x_k & \xi_2 & \eta_2 \\ {}_3x_k & \xi_3 & \eta_3 \end{vmatrix}. \quad (11.22)$$

Durch komplexes Zusammensetzen und Benutzung der Definitionen (5.5) bis (5.7) erhält man

$$z_k = \frac{1}{A_k} \begin{vmatrix} {}_1x_k & \xi_1 & (i\eta_1 - \zeta_1) \\ {}_2x_k & \xi_2 & (i\eta_2 - \zeta_2) \\ {}_3x_k & \xi_3 & (i\eta_3 - \zeta_3) \end{vmatrix} \quad (11.23)$$

$$z_k = \frac{i}{A_k} \begin{vmatrix} {}_1x_k & J_1 & J_1 B_1 \cdot e^{2\pi i a \mu_1} \\ {}_2x_k & J_2 & J_2 B_2 \cdot e^{2\pi i a \mu_2} \\ {}_3x_k & J_3 & J_3 B_3 \cdot e^{2\pi i a \mu_3} \end{vmatrix}. \quad (11.24)$$

Für $B_k = 1$ und $J_1 = J_2 = J_3 = J$ folgt

$$z_k = \frac{i}{A_k} \cdot J^2 \begin{vmatrix} {}_1x_k & 1 & e^{2\pi i a \mu_1} \\ {}_2x_k & 1 & e^{2\pi i a \mu_2} \\ {}_3x_k & 1 & e^{2\pi i a \mu_3} \end{vmatrix}, \quad (11.25)$$

d. h.

$$\xi_k = \frac{i}{J_k} J^2 (({}_2x_k - {}_3x_k) e^{2\pi i a \mu_1} + ({}_3x_k - {}_1x_k) e^{2\pi i a \mu_2} + ({}_1x_k - {}_2x_k) e^{2\pi i a \mu_3}). \quad (11.26)$$

Eine dritte Möglichkeit zur Bestimmung der Normierungsintegrale q_k beruht darauf, daß zu zwei Test-Normalfarben als dritte die Farbe „Weiß“ ($\beta = 0$) hinzugenommen wird und ihre Komponenten ${}_0x_k$ gemessen werden. Für sie gilt nach den Gln. (5.6) und (5.7) $\xi = J_0$; $\eta = \zeta = 0$; daher folgt aus (5.4)

$$q_k = \frac{{}_0x_k}{J_0}. \quad (11.27)$$

Auf mannigfache Weise ist also das oben gesteckte Ziel, die charakteristischen Zahlen z_k und die Normierungsintegrale q_k beliebiger Basisfunktionen allein durch Komponentenmessung von Normalfarben experimentell zu gewinnen, erreicht.

Die Basisfunktionen des Farbfilms z. B. selbst brauchen also für Farbmessungen mit Normalfarben nicht bekannt zu sein. Für das einfache Ersatzverfahren mit einer alle Normalfarben enthaltenden Testplatte ist das ohnehin evident; aber der Vorteil des im letzten Abschnitt dieser Arbeit beschriebenen Verfahrens liegt vor allem darin, daß man mit drei Test-Normalfarben oder auf jeden Fall doch mit einem Farbenkreise auskommen kann.

Zusammenfassung

Eine Basis von Funktionen (Verallgemeinerung der „IBK-Kurven“) ist zur eindeutigen Messung und zum eindeutigen Vergleich von Normalfarben ausreichend, wenn ihre charakteristischen Zahlen [Gl. (4.5)] in der Gaußschen Zahlenebene nicht in einer Geraden liegen (S. 333). Je größer der „aufgespannte Flächeninhalt“ (Abb. 1) ist, desto weniger wirken sich die Meßfehler auf das Resultat aus. Lineare Unabhängigkeit der Basisfunktionen ist notwendig, aber nicht hinreichend. Denkbare größten Flächeninhalt bei drei Basiselementen hat die „Dreipunktbasis“, bei der die Werte der Normalfarben an drei Wellenlängen geeigneten Abstands vermessen werden (S. 339). Die charakteristischen Zahlen einer Basis lassen sich durch einfache Komponentenmessungen mit Normalfarben auch bei unbekannter Basis messen. Für die gesamten Messungen mit Normalfarben ist die explizite Kenntnis der Basisfunktionen nicht erforderlich, da in diese Messungen nur die charakteristischen Zahlen und die Normierungsintegrale eingehen, die sich aus reinen Komponentenmessungen an drei geeigneten Test-Normalfarben leicht gewinnen lassen.

Marburg, Institut für angewandte Physik der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1956.

Elektronenrauschen von CdS-Einkristallen bei hohen Feldstärken

Von Karl W. Böer, U. Kümmel und G. Molgedey

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurde das Rauschen von CdS-Einkristallen im Feldstärkebereich des Felddurchschlages mit einem Breitbandverstärker gemessen. Die Meßergebnisse werden angegeben und nach der Theorie der Konzentrationsschwankungen von Leitungselektronen diskutiert.

1. Einleitung

Eine Reihe vorangegangener Untersuchungen¹⁾²⁾³⁾ konnten in befriedigender Weise durch die Annahme gedeutet werden, daß eine elektrische Anregung von Elektronen aus Termen in der verbotenen Zone in das Leitungsband bereits unterhalb der Durchschlagsfeldstärke möglich ist.

Die bisher erhaltenen experimentellen Ergebnisse lassen jedoch noch keine eindeutige Entscheidung über die Mikrostruktur dieses Prozesses der Feldanregung zu. So kann zur Zeit noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob eine Feldanregung durch Stoßionisation bzw. durch Feldemission funktioniert oder ob die experimentell gefundenen Erscheinungen auch noch durch andere Effekte, z. B. durch Injektion von Stromträgern aus der Elektrode unter Verletzung der Quasineutralitätsbedingungen⁴⁾ wesentlich beeinflusst werden. Auch ist die Frage noch nicht hinreichend geklärt, ob die Feldanregung stets im wesentlichen volumenhomogen verläuft, oder ob größere Abweichungen von einer homogenen Anregung, z. B. durch immer vorhandene Kristallinhomogenitäten notwendig auftreten, die eventuell zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterworfen sind.

Um einen weiteren experimentellen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu leisten, wurden die Stromschwankungen im Gebiet hoher elektrischer Felder nach den üblichen Methoden der Untersuchung des elektronischen Rauschens näher analysiert.

Aus diesem Grunde wurde das Rauschen von CdS-Einkristallen, an denen die oben genannten Untersuchungen der elektrischen Anregung ausgeführt worden waren, bezüglich seiner Abhängigkeit von der Feldstärke und der Frequenz genauer untersucht.

¹⁾ K. W. Böer u. U. Kümmel, Z. physik. Chem. **200**, 193 (1952).

²⁾ K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik **14**, 341 (1954).

³⁾ K. W. Böer u. U. Kümmel, Ann. Physik **16**, 181 (1955).

⁴⁾ R. W. Smith, A. Rose, Physic. Rev. **97**, 1531 (1955).

Wir wollen nun in dieser Arbeit, ausgehend von den bekannten Ergebnissen über das Rauschen von CdS-Einkristallen im Bereich niedriger Feldstärken bei optischer Anregung^{5) 6)}, zunächst die Abhängigkeit des Rauschens von der dem Kristall zugeführten Leistung theoretisch und experimentell untersuchen. Es wird sich dabei zeigen, daß gerade die *Leistungsabhängigkeit* von grundsätzlichem Interesse ist. Die Untersuchung des Frequenzspektrums des Rauschens soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

2. Grundsätzliches zur Messung des Rauschens am CdS

Die Absolutwerte des Stromschwankungsquadrates, welche an verschiedenen CdS-Einkristallen bei sonst gleichen Anregungsbedingungen (gleicher Kristallquerschnitt, gleiche Feldstärke, Temperatur, optische Anregung und gleiche Bedingungen der umgebenden Atmosphäre) gemessen wurden, schwankten bei früheren Untersuchungen um mehrere Größenordnungen.

Es zeigte sich, daß diese ohne besondere Beachtung des Kontaktierungsproblems gemessenen Schwankungen hauptsächlich in der Kontaktschicht entstehen, also nur sehr wenig mit den Vorgängen *im* Kristall zu tun haben (vgl. ^{7) 8)}).

Es gelingt nun durch Anwendung besonderer Kontaktierungsverfahren (Verwendung von Indium als Kontaktmaterial⁹⁾, bzw. Vorbehandlung der Kristalloberfläche durch eine Gasentladung vor dem Aufdampfen irgendeines anderen Kontaktmetalles^{8) 10)}) die Stromschwankungen um mehrere Größenordnungen zu senken und unter einheitlichen Versuchsbedingungen die gleichen Absolutwerte des Rauschens für verschiedene CdS-Kristalle zu erhalten.

Eine theoretische Diskussion zeigt, daß dann dieses Rauschen durch eine Schwankung des Geschwindigkeitsvektors freier Elektronen (vgl. Nyquist¹¹⁾) bzw. durch eine Schwankung der Elektronenkonzentration (vgl. Bernamot¹²⁾ und Gisolf¹³⁾) erklärt werden kann. Die Absolutwerte des gemessenen Rauschens stimmen im Bereich kleiner Feldstärken innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretischen Werten überein⁸⁾.

Bei den folgenden Untersuchungen wurden daher nur solche Kristalle verwendet, die nach Anwendung der oben angegebenen Kontaktierungsmethode ein minimales Rauschen zeigten, das also allein durch „innere Effekte“ bestimmt wird.

3. Theoretische Betrachtungen

Wird an den Kristall kein äußeres Feld angelegt, so ergibt sich das Stromschwankungsquadrat allein aus der Schwankung des Geschwindigkeits-

⁵⁾ K. W. Böer u. K. Junge, Z. Naturforschg. **8a**, 753 (1953).

⁶⁾ W. Buttler, W. Muscheid, Ann. Physik **15**, 82 (1955).

⁷⁾ W. Buttler, Ann. Physik **11**, 368 (1952).

⁸⁾ W. Buttler u. W. Muscheid, Ann. Physik **14**, 215 (1954); **15**, 82 (1955).

⁹⁾ R. W. Smith, Physic. Rev. **97**, 1525 (1955).

¹⁰⁾ W. Weitzel, J. Faßbender, Forschungsber. d. Wirtsch. u. Verk. minist. Nordrh.-Westfalen **104** (1954).

¹¹⁾ H. Nyquist, Physic. Rev. **32**, 10, 753 (1928).

¹²⁾ J. Bernamont, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**, 1755, 2144 (1934).

¹³⁾ J. H. Gisolf, Physica **15**, 825 (1949).

vektors von Leitungselektronen nach Nyquist gemäß

$$\overline{i_{\text{th}}^2} = \frac{4 k T}{R} \Delta \nu, \quad (1)$$

wobei k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, R der Widerstand des Kristalls zwischen den Elektroden und $\Delta \nu$ die Bandbreite des Meßverstärkers ist.

Wird jedoch eine endliche Feldstärke an den Kristall gelegt, so ergibt sich ein zusätzliches Rauschen durch Schwankungen der Elektronenkonzentration. In den Ausdruck für das Stromschwankungsquadrat geht auf Grund dieser Konzentrationsschwankungen die Lebensdauer eines Stromträgers ein.

Unter der Annahme, daß alle Stromträger die gleiche Lebensdauer τ_0 besitzen, ergibt sich als mittleres Stromschwankungsquadrat

$$\overline{i_n^2} = \frac{2 e b E^2 \tau_0}{R} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[\frac{\sin\left(\frac{\omega \tau_0}{2}\right)}{\frac{\omega \tau_0}{2}} \right]^2 d\nu. \quad (2)$$

Hier ist e die elektrische Elementarladung, b die Beweglichkeit der Stromträger, E die angelegte Feldstärke und $\omega = 2\pi\nu$. Unter Berücksichtigung der Beziehung $E^2/R = N/L^2$, wobei L die Länge des Kristalls in Feldrichtung und $N = U \cdot i$ die dem Kristall zugeführte elektrische Leistung ist, ergibt sich

$$\overline{i_n^2} = \frac{2 e b N \tau_0}{L^2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[\frac{\sin\left(\frac{\omega \tau_0}{2}\right)}{\frac{\omega \tau_0}{2}} \right]^2 d\nu. \quad (2a)$$

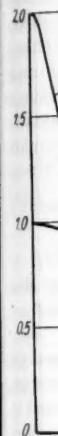
Ist die Lebensdauer statistisch gemäß $W(\tau) d\tau = \frac{1}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau$ verteilt, so ergibt sich an Stelle von (2) jetzt

$$\overline{i_n^2} = \frac{2 e b N \tau_0}{L^2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{2}{1 + (\omega \tau_0)^2} d\nu. \quad (3)$$

Abb. 1 gibt den Integranden von Gl. (2) bzw. von Gl. (3) wieder. Im Falle einer statistischen Verteilung der Lebensdauern fällt das Rauschen von einem um den Faktor 2 höheren Wert bei tiefen Frequenzen zunächst rascher mit wachsender Frequenz ab, nähert sich dann aber asymptotisch (proportional $1/\omega^2$) dem Wert Null, während das Rauschen nach Gl. (2) um diese Kurve herum oszilliert und Nullstellen aufweist. In Abb. 2 ist das Rauschen vom $\nu_1 = 0$ bis zum Werte $\nu_2 = \nu$ integriert eingezeichnet.

In den beiden Abbildungen ist für die Abszissenachse τ_0 der Maßstabsfaktor. Je größer τ_0 ist, desto niedriger kann die obere Grenzfrequenz des benutzten Verstärkers gewählt werden, bis zu der also gemessen werden muß, damit ohne große Fehler zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse die Integrale in Gl. (2) oder (3) durch uneigentliche Integrale mit der oberen Grenze ∞ ersetzt werden können. Bei der Ausführung einer solchen Integration (von 0 bis ∞) erhält man aus Gl. (2) und (3) übereinstimmend

$$\overline{i_n^2} = \frac{e b}{L^2} N. \quad (4)$$



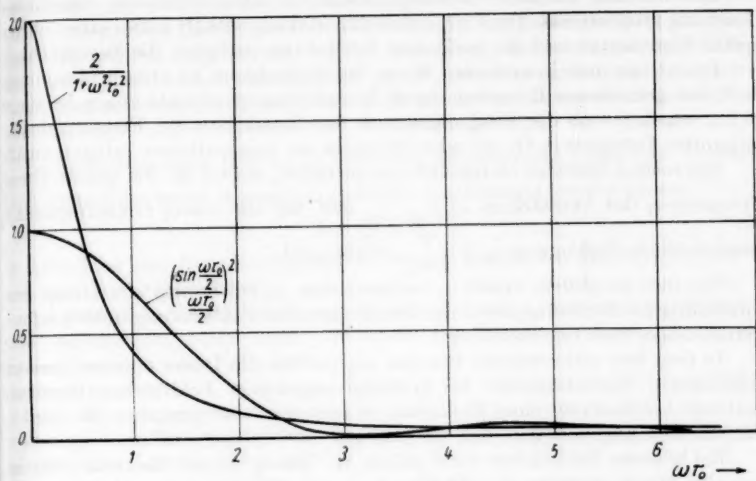


Abb. 1. Die Integranden der Gl. (2) und (3) in Abhängigkeit von $\omega \tau_0$

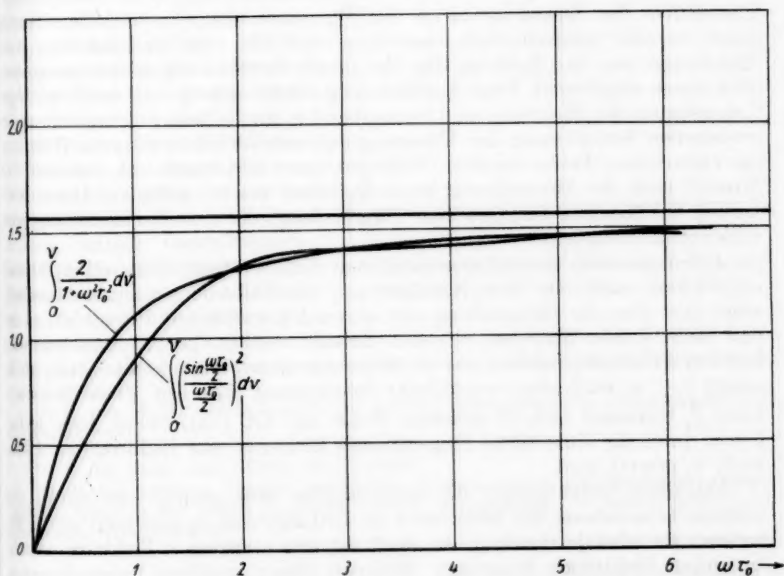


Abb. 2. Das mittlere Stromschwankungsquadrat \bar{i}^2 der Gl. (2) und (3) integriert von $\nu_1 = 0$ bis $\nu_2 = \nu$

Das mittlere Stromschwankungsquadrat ist also direkt der zugeführten Leistung proportional. Der Proportionalitätsfaktor enthält außer einer universellen Konstanten und der meßbaren Kristalllänge lediglich die Beweglichkeit.

Damit hat man in einfacher Weise die Möglichkeit, zu entscheiden, inwieweit ein gemessenes Rauschen durch Konzentrationsschwankungen bestimmt wird respektive ob der Frequenzbereich des Verstärkers ein Ersetzen des bestimmten Integrals in Gl. (2) oder (3) durch ein uneigentliches Integral zuläßt.

Ein solches Ersetzen ist nämlich nur gestattet, soweit für die untere Grenzfrequenz ν_1 des Verstärkers $\nu_1 \ll \frac{1}{2\pi\tau_0}$ und für die obere Grenzfrequenz ν_2 eine ähnliche Bedingung $\nu_2 \gg \frac{1}{2\pi\tau_0}$ erfüllt sind.

Um dies zu prüfen, müßte τ_0 bekannt sein. τ_0 ist die mittlere Dauer eines unabhängigen Stromimpulses, der durch einen der Feldwirkung unterworfenen Stromträger hervorgerufen wird.

In dem hier untersuchten Beispiel des CdS ist die Dauer eines solchen unabhängigen Stromimpulses bei geringen angelegten Feldstärken durch die mittlere Lebensdauer eines Elektrons im Leitungsband τ_2 gegeben. Es wird im allgemeinen angenommen, daß für CdS gilt $10^{-5} < \tau_2 < 10^{-2}$ sec.

Bei höheren Feldstärken wird jedoch die Zeit τ_1 , die ein Elektron benötigt, um den Raum zwischen den Elektroden zu durchqueren, vergleichbar mit τ_2 oder sogar kleiner als τ_2 . Sie beträgt im Bereich der Durchschlagsfeldstärke (10^5 V/cm) bei einem Kristall von 0,1 mm Dicke¹⁴⁾ nur noch $10^{-8} \div 10^{-9}$ sec.

Eine Reihe von experimentellen Untersuchungen beim CdS, insbesondere hinsichtlich der Quantenausbeute bei Photoanregung (Verstärkungsfaktor) lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß hier eine Nachlieferung von Elektronen aus der Kathode für die durch Feldwirkung herausgezogenen Elektronen möglich ist. Diese Nachlieferung erfolgt so lange, wie es die mittlere Lebensdauer des Elektrons im Leitungsband τ_2 angibt (soweit man von einer eventuellen Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeiten durch Wirkung des elektrischen Feldes absieht). Während dieser Zeit würde sich nämlich der Kristall nach der Abwanderung eines Elektrons positiv aufladen. Diese Aufladung des Kristalls führt zu einer Raumladung, die eine Nachlieferung von Elektronen ermöglicht.

Jedem aus dem Kristall abgewanderten Elektron folgt demnach im Mittel ein weiteres nach. Da diese Nachlieferung von Elektronen auch ein statistischer (hier über die Raumladung sehr schwach korrelierter) Prozeß ist, d. h., daß nicht jedem Elektron, das den Kristall verläßt, genau eines aus der anderen Elektrode, sondern nur im Mittel ein neues folgt, müßte jetzt, d. h. sobald $\tau_1 < \tau_2$ wird, eine *zusätzliche* Schwankung einsetzen. Diese Schwankung i_2^2 berechnet sich in einfacher Weise aus Gl. (2a), indem hier lediglich τ_0 durch die einheitliche Flugzeit eines Elektrons von Elektrode zu Elektrode τ_1 ersetzt wird.

Außerdem bleibt jedoch die ursprüngliche Schwankung, die durch die mittlere Lebensdauer der Elektronen im Leitungsband τ_2 bestimmt wird, erhalten. Es wird ja durch τ_2 die Zahl der pro angeregtes Elektron durchlaufenden Elektronen festgelegt. Während dieser mittleren Lebensdauer τ_2

¹⁴⁾ Dicke = L = Länge in Feldrichtung bei der benutzten Elektrodenanordnung (vgl. Abb. 4).

eines Elektrons wird nun bekanntlich ein positives Zentrum effektiv wirksam. Die Konzentration dieser positiven Zentren, die im Falle des CdS als praktisch unbeweglich angenommen werden und deren Konzentration bei Gültigkeit der Quasineutralitätsbedingung gleich der Konzentration der freien Elektronen sein muß, wird natürlich auch im Bereich hoher Feldstärken ihre Schwankung¹⁵⁾ auf die gemessenen Stromschwankungen übertragen.

In erster Näherung (die um so besser ist, je größer das Verhältnis $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ wird) kann man dann beide Schwankungseffekte unabhängig superponieren

$$\bar{i}^2 = \bar{i}_n^2 + \bar{i}_{\tau_1}^2. \quad (5)$$

In Abb. 3 ist das Fourierspektrum von \bar{i}^2 gemäß Gl. (5) für $\tau_2 = 10^{-4}$ s und $\tau_1 = 10^{-8}$ s gezeichnet.

Im Feldstärkebereich, in dem τ_1 vergleichbar mit τ_2 wird, gilt naturgemäß diese Abschätzung nicht mehr; für diesen Bereich ist ein Ausdruck für die Stromschwankung in ¹⁶⁾ 17) angegeben¹⁸⁾.

Bei der universellen Betrachtung von Rauscheffekten an CdS-Einkristallen, die auf Konzentrationsschwankungen basieren, müßte daher, zur Analysierung der Ergebnisse an Hand der Gl. (4)¹⁹⁾ ein Breitbandverstärker verwendet werden, dessen untere Grenzfrequenz klein gegen 10 Hz (für $\tau_2 < 10^{-2}$ sec) und dessen obere Grenzfrequenz groß gegen 100 MHz ist (für $\tau_1 > 10^{-9}$ sec).

Da wir im folgenden aus technischen Gründen einen Breitbandverstärker wählten, dessen untere Grenzfrequenz bei 200 Hz und dessen obere Grenzfrequenz bei 60 kHz lag, so muß von vornherein bei der Auswertung der Meßergebnisse beachtet werden, daß für gewisse Kristalle bzw. Feldstärkebereiche die oben angegebenen Frequenzbedingungen verletzt sind.

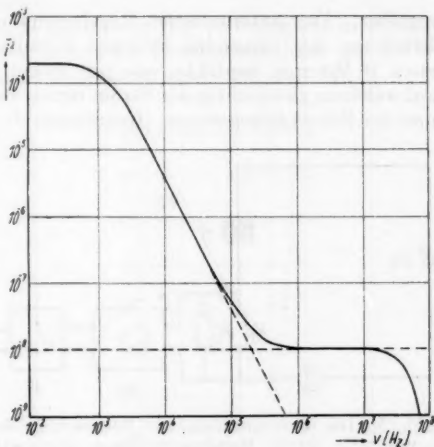


Abb. 3. Das Fourierspektrum von \bar{i}^2 gemäß Gl. (5) für $\tau_2 = 10^{-4}$ sec und $\tau_1 = 10^{-8}$ sec

¹⁵⁾ \bar{i}_n^2 aus Gl. (3), soweit τ_0 durch die mittlere Lebensdauer von Leitungselektronen τ_2 ersetzt wird.

¹⁶⁾ K. W. Böer, Ann. Physik 14, 87 (1954).

¹⁷⁾ K. W. Böer, Ann. Physik 15, 55 (1954).

¹⁸⁾ In den zitierten Arbeiten ist für den Bereich $\tau_0 < \tau_2$ als Stromschwankungsquadrat lediglich der zweite Summand von Gl. (5) angegeben. Es müssen jedoch auch dort beide Glieder stehen.

¹⁹⁾ Bei hohen Feldstärken müßte an Stelle von Gl. (4) unter Berücksichtigung von Gl. (5) jetzt $\bar{i}^2 = 2 \frac{e b}{L^2} N$ gelten. Da jedoch die obere Frequenzgrenze des verwendeten Verstärkers sehr klein gegen $1/\tau_1$ ist, wird bei unseren Messungen der zweite Summand von Gl. (5) nicht erfaßt und die Ergebnisse müssen nach Gl. (4) ausgewertet werden.

4. Meßanordnung

Der Kristall war mit Indium oder nach vorangegangener Behandlung in einer Gasentladung mit Gold gemäß einer aus Abb. 4 ersichtlichen Form als Kondensatorzelle verspiegelt. Er wurde in einer Vakuumapparatur elektrisch

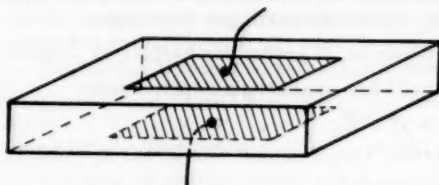


Abb. 4. CdS-Kristall mit aufgedampften Metallkontakten (Kondensatorzelle)

abgeschirmt so angebracht, daß er sowohl auf -180°C abgekühlt als auch bis auf $+250^{\circ}\text{C}$ erwärmt werden konnte²⁰⁾. Durch ein Fenster war eine Belichtung über ein Schott-Farbfilter mit einer Metallfadenlampe möglich ($\lambda = 5600 \text{ \AA}$).

Die angelegte Spannung war zwischen 0 und 2000 Volt

regelbar. Der automatische Regelmechanismus, der eine zeitproportionale Erhöhung der Spannung zwischen 0 und einem einstellbaren Maximalwert in etwa 10 Minuten bewirkte, war mit einem bewegten Photopapier gekoppelt, auf welchem gleichzeitig der Strom durch den Kristall (Instrument I in Abb. 5) und der Schwankungsstrom (Instrument U in Abb. 5) registriert wurde.

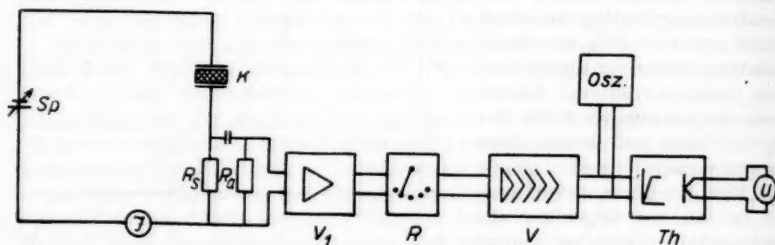


Abb. 5. Die Meßanordnung zur Bestimmung des Rauschstromes. Sp variable Spannungsquelle durch Regelmechanismus gesteuert; K CdS-Kristall; R_s Schutzwiderstand ($1 \text{ M}\Omega$); R_a Arbeitswiderstand ($30 \text{ k}\Omega$); V_1 als Meßkopf ausgebildeter Vorverstärker; R geeichter Spannungsteiler; V fünfstufiger gegengekoppelter Verstärker; $OsZ.$ Oszillograph; Th Thermokreuz mit Strombegrenzung; U Instrument zur Messung des Schwankungsstromes i^2 ; I Instrument zur Gleichstrommessung i

Der Widerstand R_s in Serie zum Kristall war als Schutzwiderstand ($1 \text{ M}\Omega$) geschaltet, um den Strom auch im Gebiet des steilen Leitfähigkeitsanstieges kurz vor dem Durchschlag zu stabilisieren. Um den Frequenzbereich des Übertragungsgliedes zu erweitern, wurde R_a wechselstrommäßig durch einen kleinen Arbeitswiderstand ($R_a = 30 \text{ k}\Omega$) überbrückt.

Ein als Meßkopf ausgebildeter Vorverstärker V_1 ermöglichte brauchbare Übertragungsverhältnisse (vgl. Abb. 5). Über einen geeichten Spannungsteiler R wurde das Rauschen in einem fünfstufigen stark gegengekoppelten Ver-

²⁰⁾ Für Untersuchungen bei hohen Temperaturen können nur mit Gold verspiegelte Zellen verwandt werden.

stärker V soweit verstärkt, daß es auf ein Thermokreuz als Effektivwert-anzeiger gegeben werden konnte. Das Thermokreuz war in dem Kathodenkreis eines in Begrenzerschaltung²¹⁾ arbeitenden Rohres angebracht. Der Rauschvorgang konnte parallel zur Messung stets an einem Oszillographen beobachtet werden.

5. Meßergebnisse und Diskussionen

Die Leitfähigkeit eines CdS-Einkristalles kann durch thermische, optische und elektrische Anregung in weiten Grenzen variiert werden. Dabei ändert sich auch in starkem Maße das Stromschwankungsquadrat. Ganz gleich, wie eine solche Leitfähigkeitsänderung erreicht wurde — wobei durch Einhaltung konstanter Meßtemperatur eine thermische Anregungsänderung verhindert wurde —, wurde das Stromschwankungsquadrat bei hinreichend gut kontaktierten „üblichen“ CdS-Kristallen²²⁾ lediglich durch die dem Kristall zugeführte elektrische Leistung bestimmt.

Im Bereich des Felddurchschlages nimmt nun die Leitfähigkeit bereits bei sehr kleiner Feldstärkeerhöhung um sehr viele Größenordnungen zu. Dementsprechend wächst auch das Rauschen äußerst rasch (vgl. Abb. 6).

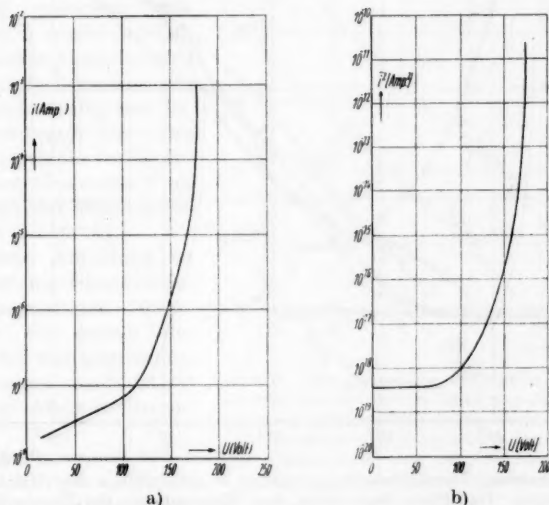


Abb. 6. Der Kristallstrom i und das Rauschen i^2 als Funktion der Spannung

Trägt man jedoch das gemessene Stromschwankungsquadrat über der dem Kristall zugeführten Leistung auf, so macht sich der Einsatzzpunkt des Felddurchschlages in dieser Darstellung praktisch nicht mehr bemerkbar (vgl.

²¹⁾ Zur Verhinderung einer Zerstörung des Thermokreuzes durch unvorhergesehene Überbelastung.

²²⁾ Hierunter sollen — im Gegensatz zu den später behandelten As-aktivierten CdS-Kristallen — unaktivierte bzw. mit Cu oder Ag-aktivierte Proben verstanden werden.

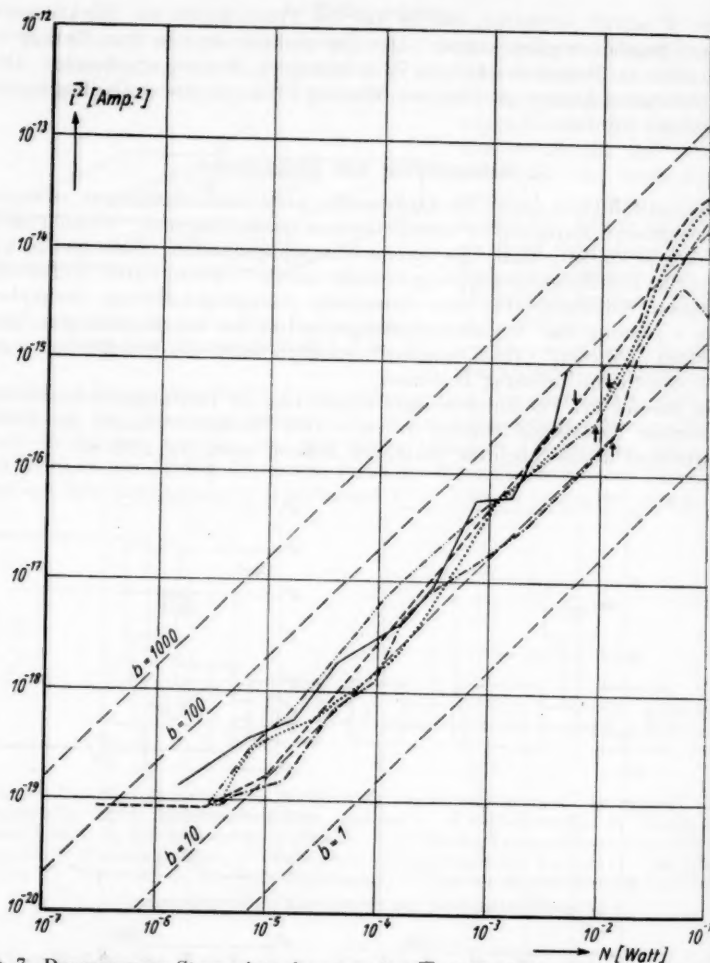


Abb. 7. Das gemessene Stromschwankungsquadrat $\overline{i^2}$ als Funktion der dem Kristall zugeführten Leistung. Die Pfeile bezeichnen den Einsatzzpunkt des Durchschlages. Die gestrichelt eingezeichnete Geradenschar gibt die theoretischen Werte von $\overline{i^2}$ für Beweglichkeiten b von 1, 10, 100 und 1000 cm^2/Vsec nach Gl. (4) wieder. Die Kurven 1 — — —, 2 — — — und 3 — — — sind an einem nichtaktivierten CdS-Kristall mit Goldverspiegelung nach Art einer elektrisch angeregten Glowkurve aufgenommen; dabei waren vor der Aufnahme der Meßkurve 1 die Haftterme durch vorangegangene Belichtung mit Elektronen gefüllt, bei der Meßkurve 2 waren durch vorangegangenes Ausheizen die Haftterme partiell, bei der Meßkurve 3 vollständig entleert. Die Meßkurve 4 ····· wurde an einem Cu-aktivierten Kristall ohne optische Anregung gemessen. Die Meßkurve 5 — — — wurde schließlich an einem As-aktivierten Kristall aufgenommen, der zur Kontaktierung mit Indium verspiegelt war. Der Kristall wurde hier im Gegensatz zu den Messungen 1 bis 5 während der Messung belichtet ($\lambda = 5600 \text{ \AA}$)

Abb. 7; die Pfeile in dieser Abbildung bezeichnen etwa den jeweiligen Einsatzzpunkt des Durchschlages).

In Abb. 7 ist eine Reihe von Meßkurven an verschiedenen Kristallen sowie unter verschiedenen Anregungsbedingungen aufgetragen. Die Kurven 1, 2 und 3 sind an einem nichtaktivierten CdS-Kristall mit Goldverspiegelung nach Art einer elektrisch angeregten Glowkurve²³⁾ aufgenommen; dabei waren vor der Aufnahme der Meßkurve 1 die Haftterme durch vorangegangene Belichtung mit Elektronen gefüllt. Bei der Meßkurve 2 waren durch vorangegangenes Ausheizen die Haftterme partiell, bei der Meßkurve 3 vollständig entleert. Die Meßkurve 4 wurde an einem Cu-aktivierten Kristall ohne optische Anregung gemessen. Die Meßkurve 5 wurde schließlich an einem As-aktivierten Kristall aufgenommen, der zur Kontaktierung mit Indium verspiegelt war. Der Kristall wurde hier im Gegensatz zu den Messungen 1 bis 5 während der Messung belichtet ($\lambda = 5600 \text{ \AA}$).

In diese Abbildung ist gestrichelt eine Schar von Geraden eingezeichnet. Scharparameter ist gemäß der Theorie der Konzentrationschwankungen nach Gl. (4) die Beweglichkeit der Stromträger.

Die Meßkurven in Abb. 6 liegen recht gut auf Geraden, welche Beweglichkeiten zwischen 10 und 100 $\text{cm}^2/\text{Vsec.}$ entsprechen, also etwa mit den aus anderen Messungen bekannten Werten übereinstimmen (vgl. ²³⁾ ²⁴⁾ ²⁵⁾ ²⁶⁾).

In dem untersuchten Frequenzbereich tritt also augenscheinlich auch im Gebiet der steilen Leitfähigkeitszunahme kein zusätzliches Rauschen auf.

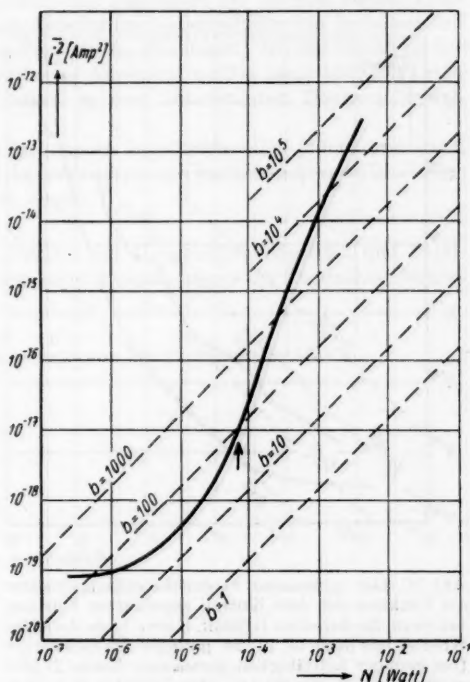


Abb. 8. Das gemessene Stromschwankungsquadrat als Funktion der dem Kristall zugeführten Leistung. Dieser Kristall wurde nicht unter den gegebenen Vorsichtsmaßregeln kontaktiert. Der Pfeil bezeichnet den Einsatzzpunkt des Durchschlages. (Gestrichelte Geraden siehe Abb. 7)

²³⁾ J. Faßbender u. H. Lehmann, Ann. Physik **6**, 215 (1949).

²⁴⁾ L. Gildard, A. W. Ewald, Physic. Rev. **83**, 359 (1951).

²⁵⁾ F. A. Kröger, H. J. Vink, J. Volger, Philips Res. Rep. **10**, 39 (1955).

²⁶⁾ E. Niekisch, Ann. Physik **15**, 279, 288 (1955).

Der gemessene Schwankungsstrom gehorcht vielmehr auch hier recht gut dem Ausdruck für die Konzentrationsschwankungen (vgl. Gl. (4)).

Das in Abb. 7 angegebene Verhalten ist jedoch lediglich bei Kristallen zu finden, die unter den angegebenen Vorsichtsmaßnahmen kontaktiert wurden.

Werden diese Vorsichtsmaßnahmen außer acht gelassen, so liegt das Stromschwankungsquadrat insbesondere im Gebiet hoher Leistungen bedeutend über den theoretisch zu erwartenden Werten (vgl. Abb. 8).

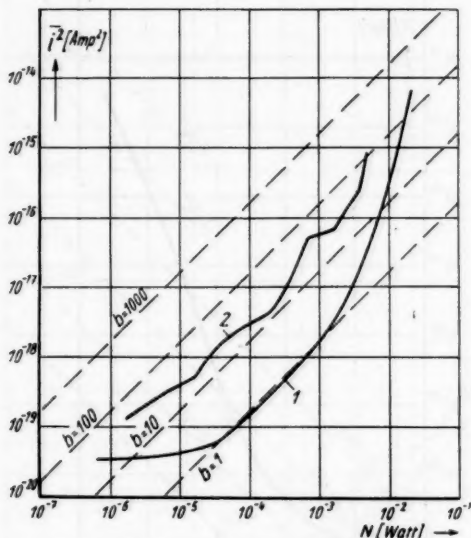


Abb. 9. Das gemessene Stromschwankungsquadrat als Funktion der dem Kristall zugeführten Leistung bei einem As-dotierten Kristall. Kurve 1: As-dotierter Kristall mit nach Gl. (4) zu geringen Rauschwerten (bei geringer Leitfähigkeit gemessen); Kurve 2: gibt noch einmal Kurve (5) aus Abb. 7 wieder (bei ständiger Belichtung gemessen)

suchungsbereich — also demnach auch sogar bei bedeutend geringeren angelegten Spannungen verglichen mit den entsprechenden Werten in Abb. 8 — wieder die zu erwartenden normalen Werte des Stromschwankungsquadrates (vgl. Meßkurve 6 in Abb. 7).

6. Zusammenfassung

Aus den hier angegebenen Messungen ist zu entnehmen, daß sich im untersuchten Frequenzbereich auch im Bereich des steilen Leitfähigkeitsanstieges kein zusätzliches Rauschen bemerkbar macht.

Im Gebiet hoher Feldstärken scheint vielmehr das Stromschwankungsquadrat bei CdS-Einkristallen hauptsächlich durch das Schwanken der Stromträgerkonzentration bestimmt zu werden.

Bei Messungen an vielen Kristallen unterschiedlicher Reinheit und Aktivierung ergaben sich jedoch auch einige Meßkurven, die bedeutend unter den nach Gl. (4) zu erwartenden Werten des Stromschwankungsquadrates lagen. Es handelt sich hierbei insbesondere um Kristalle, die mit As dotiert waren und im Bereich mittlerer dem Kristall zugeführter Leistungen um etwa zwei Größenordnungen weniger rauschen, als nach Gl. (4) unter Verwendung der sonst gemessenen Beweglichkeit zu erwarten ist (vgl. Abb. 9). Dieses geringe Rauschen wurde jedoch nur bei kleinen Leitfähigkeiten des Kristalls bemerkt.

Wurde die Leitfähigkeit z. B. durch gleichzeitige Belichtung erhöht, so ergaben sich im gesamten Unter-

Durch die Meßanordnung bedingt, wurden jedoch bei den angegebenen Messungen nicht alle Frequenzanteile dieses Rauschens mitgemessen (die untere Grenzfrequenz lag bei 200 Hz, die obere Grenzfrequenz bei 60 kHz). Trotzdem dürften für die meisten untersuchten Kristalle der Hauptteil des Rauschspektrums innerhalb des untersuchten Frequenzbereiches liegen.

Bei einigen Kristallen (insbesondere den As-dotierten Kristallen) muß dagegen wohl angenommen werden, daß zumindest im Bereich kleiner Leitfähigkeiten größere Teile des Rauschspektrums außerhalb des von der benutzten Verstärkerapparatur verstärkten Frequenzbandes liegen. Mit der Zunahme der Leitfähigkeit z. B. durch eine optische Anregung müßte dann allerdings eine Verschiebung des Rauschspektrums in den untersuchten Frequenzbereich hinein erfolgen.

Genauere Diskussionen der angegebenen Ergebnisse sollen jedoch erst dann erfolgen, wenn entsprechende Fourieranalysen des Rauschspektrums im Gebiet hoher Feldstärken abgeschlossen sind.

Berlin, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität und Laboratorium für die Physik des elektrischen Durchschlages der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1955

Zur Theorie der Störstellenelektronen. I

Optische Übergänge¹⁾

Von G. Helms

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe einer neuen Methode wird die Wahrscheinlichkeit optischer Übergänge in Störstellen berechnet. Der Hamiltonoperator für das System „gebundenes Elektron und Schallquantenfeld, miteinander gekoppelt“ und der Term der Wechselwirkung zwischen Elektron und elektromagnetischem Feld werden mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen und Schallquanten geschrieben. Die Berechnung erfolgt in Anlehnung an eine von Lax angegebene Methode. Die Schreibweise erweist sich als recht übersichtlich, insbesondere erfolgt die thermische Mittelung nach einer unitären Transformation in klarer Form. Die Näherungen der bisherigen Theorien können damit gut übersehen werden. Die Wahl der Ausgangsfunktionen zur Berechnung der Matrixelemente geschieht in Form einer kanonischen Transformation des Hamiltonoperators. Eine spezielle Transformation entspricht der Born-Oppenheimer-Näherung. (In einer späteren Veröffentlichung erfolgt eine Diskussion dieser Transformationen.) Der nach der Huang-Rhyschen Näherung folgende nächste Schritt liefert eine Abhängigkeit der Gitterfrequenzen vom Elektronenzustand. Unter der Voraussetzung, daß die Gleichgewichtslage und die Frequenzen vom Elektronenzustand abhängig sind, erfolgt eine Berechnung des Absorptionsspektrums ohne Condon-Näherung. Man erkennt, daß in der Umgebung des Absorptionsmaximums die Condon-Näherung nur eine relativ geringe Modifikation bedingt; mit dem Abstand vom Maximum wächst die relative Abweichung von den Werten, die unter der Anwendung der Condon-Näherung berechnet werden. Recht übersichtlich können ferner mit der Methode die Momente der Absorptionskurve direkt ermittelt werden.

§ 1. Einleitung

Die optischen und strahlungslosen Übergänge von Elektronen, die in Gitterstörstellen gebunden sind, haben eine große Bedeutung, insbesondere sind sie für Lumineszenz- und Phosphoreszenzvorgänge und für die Photoleitfähigkeit von größter Wichtigkeit.

In den letzten Jahrzehnten sind die verschiedensten Theorien zur Beschreibung dieser Prozesse entwickelt worden. Während sich die älteren Theorien mit einer qualitativen Erklärung begnügten, sind in den letzten

¹⁾ Gekürzte Wiedergabe eines Teils der Dissertation (Jena, Sommer 1955) mit einigen geringfügigen Erweiterungen.

Jahren quantitative Ergebnisse erzielt worden, die in vielen Fällen gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen.

Für die Berechnung der optischen Übergänge ist besonders das F -Zentrum als Gegenstand der Behandlung herangezogen worden, da man in diesem Falle die Verhältnisse als relativ einfach geartet anzusehen geneigt ist.

Huang und Rhys²⁾ und Pekar³⁾ haben unabhängig voneinander als erste quantitativ das Absorptionsspektrum des F -Zentrums unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Gitter bestimmt. Die Ergebnisse sind in relativ guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Hierbei wurde, wie in den folgenden Arbeiten, die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet und als Ursache für die starke Linienverbreiterung die Tatsache angesehen, daß die Gleichgewichtslage der Gitterbausteine (Ionen in diesem Falle) vom Elektronenzustand stark abhängig ist. Mit anderen Methoden erhielten Lax⁴⁾ und O'Rourke⁵⁾ die gleichen Ergebnisse unter den gleichen Voraussetzungen. Sie beschränkten sich dabei in ihren Ansätzen nicht nur auf das F -Zentrum, sondern setzten allgemein ein an eine Gitterstelle gebundenes Elektron an, das an viele Gitteroszillatoren gekoppelt ist. O'Rourke berücksichtigte weiter noch die Tatsache, daß nicht nur die Gleichgewichtslage dieser Oszillatoren, sondern auch ihre Frequenzen in merklicher Weise vom Elektronenzustand abhängig sein können und so — wie Huang und Rhys vermuteten — zur Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellenlängen bei wachsender Temperatur Anlaß geben. Hierbei sind keine allgemeinen Aussagen über das Entstehen der Frequenzänderung gemacht worden. Stets wurde ohne weitere Begründung die Condon-Näherung als vernünftig angenommen. Dies bedeutet, daß die mit den Elektronenfunktionen gebildeten Dipol-Matrixelemente als unabhängig von den Gitterkoordinaten angesehen wurden, obwohl gerade im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die Abhängigkeit der Energieeigenwerte des Elektrons von diesen Koordinaten für die starke Linienverbreiterung verantwortlich ist. Inzwischen hat Meyer⁶⁾ eine Erklärung für die Frequenzänderung gegeben und auch Abweichungen von der Condon-Näherung diskutiert.

Wir gehen hier in allgemeiner Weise vom Hamiltonoperator des Kristalls aus. Der Operator setzt sich zusammen aus dem Hamiltonoperator eines in der Störstelle gebundenen Elektrons, dem Hamiltonoperator der freien Gitterschwingungen und dem Wechselwirkungsterm. Wir verwenden eine Darstellung mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen und Schallquanten; dadurch wird die Schreibweise wesentlich einfacher und die Darstellung übersichtlicher, insbesondere erscheint die thermische Mittelung nach einer unitären Transformation in einer klaren Form. Für das Gitter werden harmonische Schwingungen vorausgesetzt, wobei jedoch das ω -Spektrum beliebig sein kann. Zur Vereinfachung der Resultate ist es günstig, gelegentlich für alle Oszillatoren gleiche Frequenzen anzusetzen. Diese Näherung ist in polaren Kristallen recht gut, da dann das Elektron haupt-

²⁾ K. Huang, A. Rhys, Proc. Roy. Soc. London (A) **204**, 406 (1950).

³⁾ S. I. Pekar, Z. exp. u. theore. Phys. (sowj.) **20**, 510 (1950).

⁴⁾ M. Lax, J. chem. Physics **20**, 1752 (1952).

⁵⁾ R. C. O'Rourke, Physic. Rev. **91**, 265 (1953).

⁶⁾ H. J. G. Meyer, Physica **21**, 253 (1955).

sächlich mit den optischen Schwingungen des Kristalls gekoppelt ist. Für die Rechnungen setzen wir sehr viele Gitteroszillatoren an, obwohl auch z. B. bei der Ermittlung der Momente der Absorptionskurve die Methode unter der Voraussetzung weniger für das Problem wichtiger Gitteroszillatoren bequem zum Ziele führt. Der Wechselwirkungsoperator sei linear in den Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren der Schallquanten. Die Wechselwirkungsenergie nach Fröhlich⁷⁾ oder Huang und Rhys⁸⁾ wird damit erfaßt.

Der Gesamthamiltonoperator wird in einen Operator transformiert, der aus dem „ungestörten“ Operator K und dem Störoperator $\Delta K_{str.l.}$ besteht, der die strahlungslosen Übergänge bedingt. Eine spezielle Transformation liefert die Born-Oppenheimer-Näherung. Die Wahrscheinlichkeit optischer Übergänge wird wie üblich mit Hilfe der Diracschen Störungsrechnung in 1. Näherung berechnet. Ohne eine Transformation ist der Term der Kopplung mit dem elektromagnetischen Feld nur von den Elektronenoperatoren und nicht von den Oszillatoroperatoren abhängig⁹⁾. Werden die in bezug auf das Elektron nichtdiagonalen Terme des Hamiltonoperators des Kristalls als klein angesehen, so ergibt sich genau das Huang-Rhysche Resultat, ohne daß explizit die Born-Oppenheimer-Näherung Verwendung findet; eine Transformation ist nicht notwendig. Die Vernachlässigung der nichtdiagonalen Terme bedeutet aber, daß nur eine Abhängigkeit der Gleichgewichtslage der Gitteroszillatoren berücksichtigt wird.

Der nächste Schritt ist eine Diagonalisierung in 1. Näherung des Kristallhamiltonoperators in bezug auf die Elektronenkoordinaten. Hierbei hat man sich für eine bestimmte Transformation zu entscheiden. Es ergibt sich eine Abhängigkeit der Gitterfrequenzen vom Elektronenzustand und damit die etwa beim F -Zentrum experimentell bestätigte Temperaturverschiebung des Absorptionsmaximums.

Bisher war es üblich, im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung zu rechnen. Die dieser Näherung entsprechende Transformation diagonalisiert fast den Kristalloperator in bezug auf die Elektronenoperatoren; der Restterm wirkt als Störterm für strahlungslose Übergänge zwischen Eigenzuständen des diagonalen Hauptteils. Eine saubere Begründung dafür, daß die Born-Oppenheimer-Näherung für diese Betrachtung berechtigt ist, fehlt bisher in der Literatur. In Teil II unserer Arbeit geben wir eine andere Transformation an und diskutieren die daraus folgenden Konsequenzen. Hier in Teil I verwenden wir bei der Berechnung der optischen Übergänge eine Darstellung, die beide Möglichkeiten erfaßt.

Durch die Transformation wird der Term der Kopplung zwischen Kristall und elektromagnetischem Feld nun auch von den Schallquantenoperatoren abhängig. Es ergibt sich eine Möglichkeit zur Untersuchung der Condon-Näherung. Man erkennt, daß in der Umgebung des Absorptionsmaximums die Condon-Näherung nur eine relativ geringe Modifikation bedingt, mit dem Abstand vom Maximum wächst die Abweichung von den Werten, die unter

⁷⁾ H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zienau, *Philos. Mag.* **41**, 22 (1950).

⁸⁾ Vgl. ²⁾ und K. Huang, Report L/T 239 (1950) of Br. Electr. All. Ind. Res. Ass.

⁹⁾ Das Zentrum möge wesentlich außerhalb des Absorptionsbereiches des Kristalls absorbieren.

der Voraussetzung der Condon-Näherung berechnet werden. Bei Vernachlässigung der nichtdiagonalen Terme (Huang-Rhys, Lax) ist die Condon-Näherung berechtigt.

Recht einfach lassen sich mit der Methode die Momente der Absorptionskurve direkt bestimmen, wobei eine große Anzahl von Oszillatoren nicht vorausgesetzt zu werden braucht. In dieser Arbeit geben wir die Momente ohne Condon-Näherung an, jedoch unter Voraussetzung vieler an das Elektron gekoppelter Oszillatoren.

§ 2. Der Hamiltonoperator

Wir untersuchten die Eigenschaften eines durch ein Störstellenpotential $V(r)$ gebundenen Elektrons, das mit den Gitterschwingungen in Wechselwirkung steht. $V(r)$ tritt zusätzlich zu dem Potential auf, das innerhalb eines idealen Kristalles vorhanden wäre. Es wird durch Fehlstellen, Zwischengitter-, Fremdatome und ähnliches hervorgerufen. Dabei ist die durch diese Störungen, jedoch nicht die durch das Elektron hervorgerufene Deformation des idealen Gitters berücksichtigt. Der Hamiltonoperator des Kristalls wird wie folgt angesetzt:

$$H = H_e + H_g + H_w \quad (1)$$

mit

$$H_e = \sum_i \varepsilon_i b_i^* b_i, \quad H_g = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} (a_k^* a_k + a_k a_k^*), \quad (2)$$

$$H_w = \sum_{k,i,j} (V_{kij} a_k + V_{kji}^* a_k^*) b_i^* b_j.$$

H_e bedeutet den Hamiltonoperator des Elektrons im Potential $V(r)$ mit den Eigenwerten ε_i ; b_i^* , b_i sind die Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren des Elektrons bezogen auf den Zustand i mit $\{b_i^*, b_j^*\} = \{b_i, b_j\} = 0$, $\{b_i, b_j^*\} = \delta_{ij}$.¹⁰⁾

(Wenn nur ein Elektron in dem Potential vorhanden ist, z. B. im F -Zentrum, ist es gleichgültig, ob wir $\{\dots\}$ oder $[\dots]$ für die b_i^* , b_i wählen.)

H_g ist der Hamiltonoperator des Schallquantenfeldes mit a_k^* und a_k , den Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren der Schallquanten mit der Wellenzahl k (als Index schreiben wir für k der Einfachheit wegen k) mit

$$[a_k^*, a_k^*] = [a_k, a_k] = 0, \quad [a_k, a_{k'}^*] = \delta_{kk'}.$$

Wir werden erst ein beliebiges Frequenzspektrum, dann zur Vereinfachung für alle Oszillatoren gleiche Frequenzen ansetzen.

Die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Schallquantenfeld beschreibt das Glied H_w , das wie üblich angenommen wurde und die Wechselwirkungsterme z. B. nach Fröhlich oder Huang und Rhys darstellt. Es ist jedoch zu beachten, daß hier bei einem gebundenen Elektron allgemein alle Glieder V_{kij} mitzunehmen sind. Die V_{kij} sind mit den Eigenfunktionen des Elektrons im Störstellenpotential gegeben durch

$$V_{kij} = \tilde{V}_k \int \psi_i^* e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} \psi_j d\mathbf{r}. \quad (3)$$

¹⁰⁾ Dabei ist wie üblich: $\{a, b\} = a b + b a$, $[a, b] = a b - b a$.

Etwa für polare Kristalle ist

$$\tilde{V}_k = -i \frac{e (\hbar \omega)^{1/2}}{|t|} \left(\frac{2\pi}{V} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (4a)$$

und damit

$$H_w = \sum_{k,i,j} V_{kij} (a_k - a_k^*) b_i^* b_j. \quad (4b)$$

(n = Brechungsindex des Kristalls für große Frequenzen, ϵ_0 = statische Dielektrizitätskonstante, e = Elementarladung, V = Normierungsvolumen.)

Wesentlich ist, daß auch Glieder auftreten, die in bezug auf das Elektron diagonal sind. Nehmen wir an, wie es z. B. bei F -Zentren in Näherung der Fall ist, daß die ψ -Funktion des Elektrons nur in einem Gebiet der Größenordnung der Gitterkonstante wesentlich von Null verschieden ist, so dürfen wir $e^{it\tau}$ entwickeln und nur die ersten Glieder berücksichtigen. Dann sieht man aber, daß die „Diagonalglieder“ $V_{kii} \equiv V_{ki}$ groß sind gegenüber den „nichtdiagonalen“ Gliedern V_{kij} ($i \neq j$):

$$V_{kii} \gg V_{kij} \quad (i \neq j). \quad (5)$$

Die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld werde durch den Operator

$$\Delta H = \sum_{i,j} M_{ij} b_i^* b_j \quad (6)$$

dargestellt. Wir verzichten hier auf eine explizite Berücksichtigung des elektromagnetischen Feldes.

§ 3. Transformation des Hamiltonoperators

Zu untersuchen ist ein Kristall, der im Anfangszustand im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung steht und der weiter mit dem elektromagnetischen Feld gekoppelt ist. Werden Lichtquanten von Störstellenelektronen absorbiert, so ist das Temperaturgleichgewicht gestört. (Eine thermische Anregung des Elektrons ist wegen der großen Abstände der unteren Elektronenenergienivaus, z. B. beim F -Zentrum, sehr unwahrscheinlich; eine Anregung ist als große Störung anzusehen.) Eine genaue Untersuchung der dabei auftretenden irreversiblen Prozesse gibt es nicht. Das Problem wird ja dadurch sehr kompliziert, daß mehrere Systeme miteinander gekoppelt werden müssen (Elektron, elektromagnetisches Feld, Gitter, Umgebung). An eine exakte Lösung ist nicht zu denken. Man wird versuchen müssen, mit einer Störungsrechnung auszukommen, nach Möglichkeit in erster Näherung der Diracschen Störungsrechnung. Die zentrale Frage ist dann, welches sind die vernünftigen Ausgangsfunktionen und damit, welche Störglieder bewirken die Übergänge. In bezug auf die Kopplung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Feld sind die Eigenfunktionen des „freien“ elektromagnetischen Feldes und des „freien“ Kristalls als gute Ausgangsfunktionen anzusehen. Das übrige ist dann nicht so eindeutig zu behandeln¹¹⁾. Aus den experimentellen Befunden folgt wegen der starken Linienverbreiterung eine nicht vernachlässigbare Kopplung zwischen Elektron und Gitter, ein Anteil zu-

¹¹⁾ Nähme man als Ausgangsfunktionen die exakten Eigenfunktionen des von der Umgebung isolierten Kristalls, denkt man sich den Hamiltonoperator vollständig diagonalisiert, so erhielte man natürlich nur optische Übergänge.

mindestens des Kopplungsgliedes ist bei der Bestimmung der Ausgangsfunktionen des Gitters zu berücksichtigen.

(4a) Es ist dann üblich, als Ausgangsfunktionen für die Behandlung des Problems die ψ -Funktionen der Born-Oppenheimer-Näherung zu nehmen. Zwischen diesen Eigenzuständen berechnet man die Übergangswahrscheinlichkeiten für optische und strahlungslose Übergänge. Ursache für das Zustandekommen von strahlungslosen Übergängen ist dann die Tatsache, daß die ψ -Funktionen der Born-Oppenheimer-Näherung nicht exakt Eigenfunktionen des Gesamthamiltonoperators des Kristalls sind. Es läßt sich dann ein Störoperator angeben und die Diracsche Störungsrechnung anwenden.

Wir werden hier nicht ein System von Ausgangsfunktionen wählen, sondern eine entsprechende Transformation des Hamiltonoperators; eine spezielle Transformation entspricht der Born-Oppenheimer-Näherung. Sie diagonalisiert fast den Hamiltonoperator; der Rest wird als Störterm für strahlungslose Übergänge betrachtet. Wir werden in Teil II unserer Arbeit näher auf die Transformation des Hamiltonoperators eingehen und eine andere Näherung angeben. Bei der Vernachlässigung der Nichtdiagonalterme mit V_{kij} ($i \neq j$) braucht man für die Berechnung der optischen Übergänge nicht zu transformieren; werden die Terme jedoch mitgenommen, so erweist sich dann eine Transformation als notwendig. Hier sei nur der Hamiltonoperator des Gesamtsystems in der Born-Oppenheimer-Näherung (in 2. Ordnung der Kopplungskonstante) angeführt (die Elektronenzustände mögen nicht entartet sein):

$$K = \sum_i \varepsilon_i b_i^* b_i + \sum_k \frac{1}{2} (\hbar \omega_k + \sum_i C_{ki} b_i^* b_i) (a_k^* a_k + a_k a_k^*) + \sum_{k,i} (V_{ki} a_k + V_{ki}^* a_k^*) b_i^* b_i + \dots \quad (7)$$

Neben der Gleichgewichtslage ist nun auch die Frequenz der Gitteroszillatoren vom Elektronenzustand abhängig. Als Restterm bleibt dann

$$\Delta K_{\text{str.l.}} = \sum_{\substack{k,i,j \\ (i \neq j)}} \frac{\hbar \omega_k}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} (V_{kij} a_k - V_{kji}^* a_k^*) b_i^* b_j, \quad (8)$$

wobei der Faktor $\frac{\hbar \omega_k}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$ von besonderem Interesse ist. In gleicher Weise muß natürlich auch der Term der Wechselwirkung zwischen dem Kristall und dem elektromagnetischen Feld transformiert werden. Man erhält

$$\Delta K = \sum_{i,j} \{ M_{ij} - \sum_{k,r} [(M_{rj} \gamma_{kij} - M_{ir} \gamma_{krj}) a_k - (M_{rj} \gamma_{kri}^* - M_{ir} \gamma_{krj}^*) a_k^*] \} \cdot b_i^* b_j + \dots \quad (9)$$

Mit den Gln. (7) und (9) kann sowohl die Born-Oppenheimer-Näherung als auch eine in Teil II angeführte Näherung erfaßt werden. Für die Born-Oppenheimer-Näherung gilt

$$C_{ki} = 2 \sum_r \frac{|V_{kir}|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_r}, \quad \gamma_{kij} = \frac{V_{kij}}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (i \neq j). \quad (10)$$

§ 4. Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit

a) Allgemeines zur Berechnung

Für das System sei ein Hamiltonoperator K mit den Eigenwerten E_R gegeben. Die Kopplung mit dem elektromagnetischen Felde beschreibe der Term ΔK . Dieser Wechselwirkungsterm bewirkt Übergänge zwischen Eigenzuständen des Hamiltonoperators. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für Übergänge zwischen diesen Zuständen (A bzw. B genannt) mit der Absorption eines Lichtquantens mit der Frequenz ν wird in 1. Näherung der Diracschen Störungsrechnung in bekannter Weise geschrieben

$$W_{BA} \sim |\Delta K_{BA}|^2 \delta(E_B - E_A - h\nu). \quad (11)$$

Der Absorptionskoeffizient ergibt sich zu (siehe ⁴⁾)

$$\tau = C_1 \frac{8\pi^3 \nu m}{3c} I(\nu) \quad (12)$$

mit

$$I(\nu) = \sum_{A,B} |\Delta K_{BA}|^2 \varrho_A \delta(E_B - E_A - h\nu),$$

wobei über alle möglichen Anfangszustände A , mit einem entsprechenden Gewichtungsfaktor versehen (wir nehmen Temperaturgleichgewicht an), und über alle möglichen Endzustände B zu summieren ist. (m = Anzahl der Absorptionszentren pro cm^3 , c = Lichtgeschwindigkeit; die Bedeutung von C_1 siehe ⁴⁾.)

Entsprechend ergibt sich für die totale Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für Emission

$$W = \int C_2 \frac{64\pi^2 \nu^3 n}{h c^3} \tilde{I}(\nu) d\nu \quad (13)$$

mit

$$\tilde{I}(\nu) = \sum_{A,B} |\Delta K_{AB}|^2 \varrho_B \delta(E_B - E_A - h\nu).$$

Während bei der Berechnung der Absorption (wegen der Voraussetzung des Temperaturgleichgewichtes im Anfang) ϱ_A zwangsläufig gegeben ist, muß bei der Berechnung der Emission das ϱ_B etwas künstlich etwa durch folgende Voraussetzung festgelegt werden: Im Anfangszustand möge sich das Elektron in einem angeregten Zustand befinden, die Gitterschwingungen (unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie zwischen Schwingungen und Elektron) mögen im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung stehen.

Für beide Probleme besteht also die Hauptaufgabe darin, $I(\nu)$ bzw. $\tilde{I}(\nu)$ zu berechnen. Wir wollen uns im folgenden nur mit der Absorption befassen; die Emission ist, wie man oben sieht, in vollkommen analoger Weise zu behandeln. Wie gelegentlich für verschiedene Probleme verwendet (siehe ⁴⁾), können wir für $I(\nu)$ auch schreiben

$$I(\nu) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\pi i \nu t} J(t) dt \quad (14a)$$

mit

$$J(t) = S_p \left[\Delta K e^{\frac{i t}{\hbar} K} \Delta K e^{-\left(\frac{i t}{\hbar} + \beta\right) K} \right] / S_p [e^{-\beta K}]; \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (14b)$$

Damit braucht man also K nicht vollständig zu diagonalisieren und die Matrixelemente nicht mit den exakten Eigenfunktionen zu berechnen, da das Argument unitär transformiert werden darf.

b) Huang-Rhyscher Fall

Sehr rasch erhält man damit das Huang-Rhysche Ergebnis, ohne auf die Born-Oppenheimer-Näherung explizit eingehen zu müssen. Setzt man nämlich voraus, daß die Nichtdiagonalelemente klein und vernachlässigbar sind (siehe § 2), so ist H in bezug auf die Elektronenoperatoren bereits diagonal; denn es wird:

$$H = \sum_i \varepsilon_i b_i^* b_i + \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} (a_k^* a_k + a_k a_k^*) + \sum_{k,i} (V_{ki} a_k + V_{ki}^* a_k^*) b_i^* b_i. \quad (15)$$

Eine Transformation ist nicht notwendig. Beträgt nun der Abstand zwischen Grundniveau („1“ genannt) des ungestörten gebundenen Elektrons und dem Niveau seines ersten angeregten Zustandes („2“ genannt) einige eV und ist ferner das Matrixelement von ΔH , gebildet mit den Zustandsvektoren dieser beiden Zustände Φ_1 bzw. Φ_2 , groß gegenüber den anderen (ΔH_{1j} , $j \neq 1, 2$)¹²⁾, so kann man schreiben:

$$J(t) = J_{21}(t) = Sp \left[\Delta H_{12} e^{\frac{it}{\hbar} H_1} \Delta H_{21} e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) H_1} \right] / Sp [e^{-\beta H_1}]. \quad (16)$$

Die beiden zuletzt genannten Voraussetzungen sind etwa für das F -Zentrum gut erfüllt. Die ΔH_{12} , ΔH_{21} sind c -Zahlen und damit wird

$$J(t) = |M_{12}|^2 Sp \left[e^{\frac{it}{\hbar} H_1} e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) H_1} \right] / Sp [e^{-\beta H_1}] \quad (17)$$

mit

$$H_i = \varepsilon_i + \sum_k \left\{ \frac{\hbar \omega_k}{2} (a_k^* a_k + a_k a_k^*) + V_{ki} a_k + V_{ki}^* a_k^* \right\}.$$

Zur thermischen Mittelung wird das Argument der Spur mit dem unitären Operator

$$T = e^S, \quad S = \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} (V_{k1} a_k - V_{k1}^* a_k^*) \quad (18)$$

transformiert und damit H_1 diagonalisiert. Man erhält

$$J(t) = |M_{12}|^2 e^{\frac{it}{\hbar} \Delta E} \prod_k Sp \left[e^{\frac{it}{\hbar} \bar{H}_{k1}} e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) \bar{H}_{k1}} \right] / Sp [e^{-\beta \bar{H}_{k1}}] \quad (19)$$

mit

$$\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} (\Delta V_k V_{k1}^* + \Delta V_k^* V_{k1}), \quad \Delta V_k = V_{k2} - V_{k1},$$

$$\bar{H}_{k1} = \hbar \omega_k a_k^* a_k,$$

$$\bar{H}_{k2} = \hbar \omega_k a_k^* a_k + \Delta V_k a_k + \Delta V_k^* a_k^*.$$

Das Produkt in der Spur wird nach dem bekannten Verfahren von Dyson und Feynman entwickelt¹³⁾. Es wird dann

$$\begin{aligned} & \left(n_k \left| e^{\frac{it}{\hbar} \bar{H}_{k2}} e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) \bar{H}_{k1}} \right| n_k \right) \\ &= 1 - \frac{1}{\hbar^2} |\Delta V_k|^2 \int_0^t ds \int_0^s ds' [n_k e^{i\omega_k(s'-s)} + (n_k + 1) e^{-i\omega_k(s'-s)}] + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

¹²⁾ Anderenfalls hätte man natürlich eine Überlagerung einzelner Absorptionskurven, die Übergängen in die verschiedenen angeregten Zustände entsprächen.

¹³⁾ F. Dyson, *Physic. Rev.* **75**, 1736 (1949), R. P. Feynman, *Physic. Rev.* **84**, 108 (1951).

Man berücksichtigt weiter, daß die Größen V proportional $N^{-1/2}$ sind, wobei N die Anzahl der Gitteroszillatoren ist, die sehr groß sein soll (vergleiche hierzu etwa Ausdruck (4a)). Man erhält schließlich

$$J(t) = |M_{12}|^2 \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \Delta E - f_0(t) \right\} \quad (21)$$

mit

$$f_0(t) = \sum_k \frac{|\Delta V_k|^2}{(\hbar \omega_k)^2} [i(\omega_k t - \sin \omega_k t) + (2\bar{n}_k + 1)(1 - \cos \omega_k t)].$$

Dies ist für $\omega_k = \omega$ (alle Frequenzen gleich) identisch mit dem Huang-Rhyschen Ergebnis (vergleiche etwa ⁴⁾).

An diesem Beispiel erkennt man folgendes:

Die Huang-Rhyschen Untersuchungen basieren auf der Voraussetzung, daß die Terme mit V_{k+j} ($i \neq j$) klein und vernachlässigbar sind. Eine explizite Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung ist dann nicht notwendig.

Die Schreibweise mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren bietet eine große Übersichtlichkeit der Rechnung, insbesondere erscheint dann die Mittelung (nach Diagonalisierung von H_1) klarer und folgerichtiger.

Die Condon-Näherung — wenn man wie üblich darunter die Vernachlässigung der Abhängigkeit der Dipol-Matrixelemente von den Gitterkoordinaten versteht (siehe ²⁾ ⁴⁾) — ist unter dieser Voraussetzung berechtigt; denn ΔH braucht nicht transformiert zu werden und bleibt somit von den a_k, a_k^* unabhängig.

Zur Berechnung der Emission liegt es nahe, ρ in der Form $e^{-\beta H_1}$ zu nehmen, für den Ausgangszustand also das Elektron im 1. angeregten Zustand und die Gitterschwingungen im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung anzusetzen.

Berechnet man nach § 5 für den Huang-Rhyschen Fall die mittlere absorbierte Energie, so erhält man

$$\langle h\nu \rangle = \Delta E + \overline{\Delta W}^{(1)} \quad (22)$$

mit

$$\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1,$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta W}^{(1)} &= Sp \left[\sum_k (\Delta V_k a_k + \Delta V_k^* a_k^*) e^{-\beta H_1} \right] / Sp [e^{-\beta H_1}] \\ &= - \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} (\Delta V_k^* V_{k1} + \Delta V_k V_{k1}^*). \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Absorption in einer anderen Weise zu interpretieren. Es ist üblich zu sagen, daß bei der Absorption eines Photons das Zentrumselektron in einen höheren Zustand gehoben wird und gleichzeitig eine gewisse Anzahl Phononen emittiert (bzw. auch absorbiert) wird. Z. B. sagt man, daß bei der Absorption im F -Zentrum im Mittel ungefähr 20 Phononen emittiert werden. Sinnvoller ist vielleicht eine andere Sprechweise, die mit „freien“ Phononen und „freien“ Elektronen¹⁴⁾ operiert, da man dann nicht mehr für jeden Elektronenzustand ein anderes Phononenfeld zu betrachten hat, wie es in der ersten Sprechweise nötig ist. Nach Gl. (22) kann

¹⁴⁾ „Frei“ in der Bedeutung „ungekoppelt“.

man nämlich sagen, daß die absorbierte Energie im Mittel gleich der Elektronenenergiedifferenz plus der gemittelten Differenz der Wechselwirkungsenergie ist. Es werden also im Mittel gar keine Phononen emittiert, sondern bei der Absorption wird im Mittel nur der Änderung der Wechselwirkungsenergie Rechnung getragen; (wobei zu bemerken ist, daß die Mittelung nur über die Ausgangszustände zu nehmen ist).

c) Berechnung mit transformiertem Hamiltonoperator

Wir bestimmen die Wahrscheinlichkeit optischer Übergänge zwischen Eigenzuständen des Operators (7). Mit den Voraussetzungen wie in Abschnitt b) ($\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \text{einige eV}$, M_{12} groß gegenüber M_{1j} ($j \neq 1, 2$)) erhält man

$$J(t) = Sp \left[\Delta K_{12} e^{\frac{it}{\hbar} K_1} \Delta K_{21} e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) K_1} \right] / Sp [e^{-\beta K_1}]. \quad (23)$$

Für ΔK schreiben wir kürzer

$$\Delta K = \sum_{i,j} [M_{ij} + \sum_k (F_{kij} a_k + F_{kji}^* a_k^*)] b_i^* b_j. \quad (24)$$

Da wir die F im Rahmen unserer Darstellung als klein voraussetzen, verzichten wir auf die Berücksichtigung der Glieder mit $(F)^2$ in (23). $J(t)$ zerfällt dann in 3 Teile:

$$J(t) = \sum_{n=1,2,3} J^{(n)}(t) \quad (25)$$

mit

$$J^{(1)}(t) = |M_{12}|^2 Sp \left[e^{\frac{it}{\hbar} K_1} e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) K_1} \right] / Sp [e^{-\beta K_1}],$$

$$J^{(2)}(t) = M_{12} Sp \left[e^{\frac{it}{\hbar} K_1} \sum_k (F_{k21} a_k + F_{k12}^* a_k^*) e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) K_1} \right] / Sp [e^{-\beta K_1}],$$

$$J^{(3)}(t) = M_{21} Sp \left[\sum_k (F_{k12} a_k + F_{k21}^* a_k^*) e^{\frac{it}{\hbar} K_1} e^{-\left(\frac{it}{\hbar} + \beta\right) K_1} \right] / Sp [e^{-\beta K_1}].$$

$J^{(1)}(t)$ unterscheidet sich von (17) dadurch, daß die Frequenzen nach (7) von den Elektronenzuständen abhängig sind: ω_k^1, ω_k^2 ; $\omega_k^2 - \omega_k^1 = \Delta\omega_k$. Die Rechnungen sind analog Abschnitt b) durchzuführen; nur ist jetzt an Stelle von ω_k in (17) ω_k^1 bzw. ω_k^2 einzusetzen. Die unitäre Transformation

$$T = e^S, \quad S = \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k^1} (V_{k1} a_k - V_{k1}^* a_k^*) \quad (26)$$

diagonalisiert H_1 und es wird

$$\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k^1} \left[|V_{k1}|^2 \left(1 + \frac{\omega_k^2}{\omega_k^1} \right) - V_{k2}^* V_{k1} - V_{k2} V_{k1}^* \right],$$

$$\bar{K}_{k1} = \frac{\hbar \omega_k^1}{2} (a_k^* a_k + a_k a_k^*), \quad (27)$$

$$\bar{K}_{k2} = \frac{\hbar \omega_k^2}{2} (a_k^* a_k + a_k a_k^*) + \left(V_{k2} - V_{k1} \frac{\omega_k^2}{\omega_k^1} \right) a_k + \left(V_{k2}^* - V_{k1}^* \frac{\omega_k^2}{\omega_k^1} \right) a_k^*.$$

(19) ist dann mit den eben genannten Operatoren zu berechnen. Entwickelt man wie oben das Argument der Spur und setzt wiederum viele Gitter-

oszillatoren voraus, so erhält man schließlich

$$J^{(1)}(t) = |M_{12}|^2 \exp \left\{ \frac{i t}{\hbar} \Delta E - f(t) \right\} \quad (28)$$

$$\text{mit} \quad f(t) = f_0(t) + \frac{i t}{\hbar} \sum_k \hbar \Delta \omega_k \left(\bar{n}_k + \frac{1}{2} \right).$$

$J^{(2)}(t)$ berechnet man, indem man die einzelnen Oszillatoren trennt, K_1 mit $a_k \rightarrow a_k - \frac{V_{k1}^*}{\hbar \omega_k}$ diagonalisiert und $e^{\frac{i t}{\hbar} K_1}$ entwickelt. Man bekommt schließlich

$$J^{(2)}(t) = -M_{12} \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} \{ (F_{k12}^* V_{k1} + F_{k21} V_{k1}^* - F_{k21} \Delta V_k^* \bar{n}_k (1 - e^{-i \omega_k t}) + F_{k12} \Delta V_k (\bar{n}_k + 1) (1 - e^{i \omega_k t}) \} \exp \left\{ \frac{i t}{\hbar} \Delta E - f(t) \right\}. \quad (29)$$

Hierbei ist an Stelle von

$$\prod_{k'} S_p \left[e^{\frac{i t}{\hbar} \bar{K}_{k'}} e^{-\left(\frac{i t}{\hbar} + \beta \right) \bar{K}_{k'}} \right] / S_p [e^{-\beta \bar{K}_{k'}}] \quad (30)$$

($k' \neq k$)

das Produkt über alle k' -Werte genommen worden, was bei sehr vielen Gitteroszillatoren berechtigt ist.

Ganz entsprechend verfährt man bei der Berechnung des Terms $J^{(3)}(t)$ und erhält

$$J^{(3)}(t) = -M_{21} \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} \{ F_{k21}^* V_{k1} + F_{k12} V_{k1}^* - F_{k21}^* \Delta V_k \bar{n}_k (1 - e^{-i \omega_k t}) + F_{k12} \Delta V_k^* (\bar{n}_k + 1) (1 - e^{i \omega_k t}) \} \exp \left\{ \frac{i t}{\hbar} \Delta E - f(t) \right\}. \quad (31)$$

Somit ergibt sich $J(t)$ in der Gestalt

$$J(t) = \left\{ M_{12} - \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} (F_{k21}^* V_{k1} + F_{k12} V_{k1}^*) \right\}^2 - \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} (M_{12} F_{k12}^* \Delta V_k + M_{21} F_{k12} \Delta V_k^*) (\bar{n}_k + 1) (1 - e^{i \omega_k t}) + \sum_k \frac{1}{\hbar \omega_k} (M_{21} F_{k21}^* \Delta V_k + M_{12} F_{k21} \Delta V_k^*) \bar{n}_k (1 - e^{-i \omega_k t}) \exp \left\{ \frac{i t}{\hbar} \Delta E - f(t) \right\}. \quad (32)$$

Zu der bisherigen Rechnung kann man zusammenfassend folgendes sagen:

Die Berücksichtigung der Glieder V_{kij} ($i \neq j$) bewirkt eine Abhängigkeit der Frequenzen vom Zustand des Elektrons. Diese Abhängigkeit ergibt im exp-Ausdruck zu $f_0(t)$ noch ein weiteres Glied $\sum_k \hbar \Delta \omega_k (\bar{n}_k + \frac{1}{2})$ ¹⁵⁾.

Ferner wird durch die Transformation der Term ΔK von den a_k , a_k^* abhängig. Führt man an ihre Stelle ihre Mittelwerte

$$\bar{a}_k = S_p [a_k e^{-\beta K_1}] / S_p [e^{-\beta K_1}] \quad (33)$$

¹⁵⁾ Dies entspricht den Ergebnissen von O'Rourke; dabei wurde die Abhängigkeit der Frequenzen vom Elektronenzustand ohne weitere Begründung eingeführt.

ein, so berechnet man die Dipol-Matrixelemente der Störstelle für die Gleichgewichtslagen der Gitterbausteine im Ausgangszustand. Man setzt dann die Gültigkeit der Condon-Näherung im erweiterten Sinne voraus. In der Gl. (32) spiegelt sich dies in den Zusatzgliedern zu M_{12} wider. Wir führen somit als Abkürzung ein:

$$\bar{M}_{12}^{(i)} = Sp [\Delta K_{12} e^{-\beta K_i}] / Sp [e^{-\beta K_i}] \quad (i = 1, 2), \quad (34)$$

die wir weiter unten verwenden werden. Eine explizite Berücksichtigung der a_v, a_k^* in ΔK , also ein Verzicht auf die Condon-Näherung, hat dann nach (32) noch weitere von der Temperatur abhängige Glieder zur Folge.

Für polare Kristalle vereinfacht sich (32) mit der Born-Oppenheimer-Näherung (wegen $\omega_k = \omega$, $V_{ki} = -V_{ik}^*$, $V_{kij} = -V_{kji}^*$, $F_{kij} = -F_{kji}^*$) zu

$$J(t) = \left\{ |\bar{M}_{12}^{(1)}|^2 - \frac{1}{\hbar \omega} [(n+1)(1 - e^{i\omega t}) - \bar{n}(1 - e^{-i\omega t})] \right. \\ \left. \cdot \left[\sum_k (M_{12} F_{k12}^* \Delta V_k + k k) \right] \right\} \exp \left\{ \frac{i t}{\hbar} \Delta E - f(t) \right\}. \quad (35)$$

Bestimmen wir für diesen Spezialfall nach (14a) die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Frequenz des Lichtes, so erhalten wir

$$I(\nu) = \frac{1}{\hbar \omega} \left\{ \left[|\bar{M}_{12}^{(1)}|^2 - \frac{1}{\hbar \omega} \sum_k (M_{12} F_{k12}^* \Delta V_k + k k) \right] R_p \right. \\ \left. + \frac{1}{\hbar \omega} \sum_k (M_{12} F_{k12}^* \Delta V_k + k k) [(n+1) R_{p-1} - \bar{n} R_{p+1}] \right\} \sum_{r=-\infty}^{+\infty} \delta(r-p)^{16}$$

mit

$$R_p = \exp \left[- (2\bar{n} + 1) \frac{1}{(\hbar \omega)^2} \sum_k |\Delta V_k|^2 \right] \left(\frac{n+1}{\bar{n}} \right)^{p/2} I_p,$$

wobei I_p die modifizierte Besselsche Funktion mit dem Parameter p und dem Argument $2 \frac{\sqrt{\bar{n}(n+1)}}{(\hbar \omega)^2} \sum_k |\Delta V_k|^2$ ist und

$$p = \frac{1}{\hbar \omega} \left[\hbar \nu - \Delta E - \sum_k \hbar \Delta \omega_k \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{\hbar \omega} \sum_k |\Delta V_k|^2 \right]. \quad (37)$$

Die Absorptionskurve entsteht somit aus der Überlagerung dreier Kurven vom Huang-Rhyschen Typ, die um $\hbar \omega$ auf der Energieskala voneinander getrennt sind. (Außerdem erfolgt noch die Temperaturverschiebung jeder Kurve infolge $\Delta \omega_k$.)

Entsprechend entsteht $I(\nu)$ für ein beliebiges ω_k -Spektrum nach (32) und (14a) im allgemeinen aus der Überlagerung sehr vieler Anteile.

Wir können Gl. (36) mit Hilfe einer Rekursionsformel für Zylinderfunktionen umformen und erhalten die übersichtliche Gestalt

$$I(\nu) = \frac{1}{\hbar \omega} |\bar{M}_{12}^{(1)}|^2 \left[1 + \frac{1}{2} \eta \left(1 - \frac{p}{S} \right) \right] R_p \sum_r \delta(r-p) \quad (38)$$

mit

$$\eta = \frac{|\bar{M}_{12}^{(2)}|^2 - |\bar{M}_{12}^{(1)}|^2}{|\bar{M}_{12}^{(1)}|^2}, \quad S = \frac{1}{(\hbar \omega)^2} \sum_k |\Delta V_k|^2.$$

¹⁶⁾ Das Linienspektrum ist natürlich eine Folge der Näherung $\omega_k = \omega$.

d) Zur Condon-Näherung

Das Experiment gebietet wegen der Temperaturverschiebung des Bandes eine Berücksichtigung der Abhängigkeit der Frequenzen vom Elektronenzustand. Wie wir oben gesehen haben, hat dies aber eine Transformation des Operators H zur Folge. Für die bisherigen Rechnungen sind nun folgende wesentliche Voraussetzungen gemacht worden: Das Matrixelement der Kopplung mit dem elektromagnetischen Feld zwischen Grundzustand und 1. angeregten Zustand sollte den wesentlichen Anteil ausmachen. Ferner sollten die Nichtdiagonalelemente von H_w in bezug auf die Elektronen so klein sein, daß die Diagonalisierung bis zur 2. Ordnung des Kopplungsparameters genügt. Damit waren die Quadrate in F vernachlässigbar. Man kann diese Voraussetzungen z. B. für das F -Zentrum als näherungsweise erfüllt ansehen, insbesondere dadurch, daß die Temperaturverschiebung des Bandes relativ klein ist. Die Berücksichtigung der Glieder, welche durch die Transformation von ΔH in Erscheinung treten, ermöglicht nun eine Diskussion der Gültigkeit der Condon-Näherung. Wir haben die eckige Klammer in (38) zu betrachten.

Dabei erhalten wir folgendes interessante Ergebnis: Im nächsten Paragraphen werden wir sehen, daß das Maximum von R_p (Absorptionskonstante bei Voraussetzung der Gültigkeit der Condon-Näherung) mit guter Näherung bei $p = S$ liegt (vergleiche (43) und (37))¹⁷⁾. Man erkennt hier somit deutlich, daß die Condon-Näherung in der Nähe des Maximums nur eine geringe Modifikation bewirkt. Die Abweichungen machen sich erst in größeren Abständen vom Maximum bemerkbar, da η konsequenterweise als klein vorausgesetzt werden muß. Erst von der Halbwertstelle ab ist eine Modifikation als merklich zu vermuten. Wegen der Linearität des Zusatzterms mit $S - p$ wird für große Werte von $|S - p|$ die Näherung schlecht. Doch dann ist R_p so klein, daß die Absorptionskurve in diesen Gebieten uninteressant ist. Bei der Untersuchung der Momente der Absorptionskurve kommt dieser Sachverhalt nicht so klar zum Ausdruck, da dann die Kurve über sämtliche Frequenzen summarisch behandelt wird.

§ 5. Die Momente der Absorptionskurve

Zur Berechnung der Momente, die mit

$$M_n = \langle (h\nu - \langle h\nu \rangle)^n \rangle, \quad n \neq 1; \quad M_1 = \langle h\nu \rangle; \quad (39)$$

$$\langle (h\nu)^m \rangle = \int (h\nu)^m I(\nu) d\nu / \int I(\nu) d\nu$$

definiert werden, ist man nicht gezwungen, vorher die gesamte Absorptionskurve zu berechnen. Mit Hilfe der Funktion $J(t)$ läßt sich schreiben (siehe⁴⁾)

$$\langle (h\nu)^m \rangle = \left[\frac{d}{d\left(\frac{it}{h}\right)} \right]^m J(t) \Big|_{t=0} / J(0). \quad (40)$$

Setzt man in (40) für $J(t)$ GL. (14b) ein, so erhält man neue Spurausdrücke, die man zur direkten Berechnung der Momente verwenden kann, ohne vorher explizit $J(t)$ angeben zu müssen.

Für das 1. Moment hat man dann

$$M_1 = Sp \left[(\Delta K K \Delta K - (\Delta K)^2 K) e^{-\beta K} \right] / Sp \left[e^{-\beta K} \right] \quad (41)$$

¹⁷⁾ Genauer gesagt liegt bei $p = S$ der Mittelwert von p . Bei großen S -Werten, wie sie z. B. beim F -Zentrum vorliegen, ist die Unsymmetrie von R_p um $p = S$ gering und damit das Maximum von R_p in guter Näherung bei $p = S$.

zu ermitteln. Man erhält recht schnell, wenn man die entsprechenden Operatoren wie in Abschnitt c) des letzten Paragraphen verwendet und durch unitäre Transformation K_1 diagonalisiert

$$M_1 = (\overline{K_2 - K_1}) + \frac{1}{|\overline{M_{12}}|^2} \left\{ M_{12} \sum_k [\Delta V_k F_{k12}^* (\bar{n}_k + 1) + \Delta V_k^* F_{k21} \bar{n}_k] + k k \right\}. \quad (42)$$

Hierbei ist

$$(\overline{K_2 - K_1}) = Sp [(K_2 - K_1) e^{-\beta K_1}] / Sp [e^{-\beta K_1}] = \Delta E + \sum_k \hbar \Delta \omega_k (\bar{n}_k + \frac{1}{2}) \quad (43)$$

das 1. Moment bei Voraussetzung der Gültigkeit der Condon-Näherung. Das 2. Moment ergibt sich, wenn man

$$\langle (\hbar \nu)^2 \rangle = Sp [(\Delta K K^2 \Delta K - 2 (\Delta K K)^2 + (\Delta K)^2 K^2) e^{-\beta K}] / Sp [e^{-\beta K}] \quad (44)$$

verwendet, zu

$$M_2 = \{ (\overline{K_2 - K_1})^2 - (\overline{K_2 - K_1})^2 \} + \frac{1}{|\overline{M_{12}}|^2} \left\{ M_{12} \sum_k [\hbar \omega_k \Delta V_k F_{k12}^* (\bar{n}_k + 1) - \Delta V_k^* F_{k21} \bar{n}_k] + k k \right\} \quad (45)$$

mit

$$(\overline{K_2 - K_1})^2 - (\overline{K_2 - K_1})^2 = \sum_k |\Delta V_k|^2 (2 \bar{n}_k + 1) \quad (46)$$

mit der entsprechenden Bedeutung von $(\overline{K_2 - K_1})^2$.

Die obigen Ausdrücke sind für beliebiges ω_k -Spektrum gültig¹⁸⁾. Für polare Kristalle vereinfachen sich mit der Born-Oppenheimer-Näherung die Ausdrücke zu

$$\begin{aligned} M_1 &= \Delta E + (\bar{n} + \frac{1}{2}) \sum_k \hbar \Delta \omega_k - (\bar{n} + \frac{1}{2}) \eta \hbar \omega,^{19)} \\ M_2 &= (2 \bar{n} + 1) \sum_k |\Delta V_k|^2 - \frac{1}{2} \eta (\hbar \omega)^2, \\ M_3 &= \hbar \omega \sum_k |\Delta V_k|^2 - (\bar{n} + \frac{1}{2}) \eta (\hbar \omega)^3. \end{aligned} \quad (47)$$

Die letzten Glieder in diesen Ausdrücken haben ihre Ursache in der Transformation des Operators ΔH und stellen die Abweichung von der Condon-Näherung dar. Das Zusatzglied ist im 1. Moment neben dem $\Delta \omega$ -Glieder für die Temperaturverschiebung des Bandes mitverantwortlich; im 2. Moment ist der Zusatz temperaturunabhängig, während das 3. Moment durch den Zusatz temperaturabhängig wird. Diese Terme müssen klein sein, wenn die bisherige gesamte Entwicklung konsequent bleiben soll. Denn sind die Nicht-

¹⁸⁾ Die Methode läßt sich auch für Modelle verwenden, bei denen das Elektron nur an wenige Gitteroszillatoren gekoppelt ist. In den obigen Ausdrücken treten dann noch weitere Glieder auf, die für $V \sim N^{-1/2}$, (N sehr groß) wegfallen.

¹⁹⁾ Nach Gl. (38) kann man sehen, daß die Momente ohne Condon-Näherung (im Rahmen der Vernachlässigungen) durch folgende Relationen auf die mit Condon-Näherung berechneten Momente zurückzuführen sind:

$$\begin{aligned} M_r &= M_r^0 - C M_{r+1}^0 \quad (r = 1, 2), \\ M_r &= M_r^0 + C (S M_{r-1}^0 - M_{r+1}^0) \quad (r \geq 3) \end{aligned}$$

$$(M_i^0 = i\text{-tes Moment mit Condon-Näherung, } C = \frac{1}{2} \frac{\eta}{\hbar \omega S}).$$

diagonalglieder so klein, daß man in 1. Näherung transformieren darf, so muß mindestens gelten

$$\sum_k \operatorname{Re} (2 M_{12} \Delta V_k F_{k12}^*) < |M_{12}|^2 \hbar \omega. \quad (48)$$

Meyer⁶⁾ hat inzwischen eine Auswertung der experimentellen F -Zentren-Absorptionskurven unter Verwendung einer Theorie angegeben, in der zur Berechnung der Momente z. T. ähnliche Gedankengänge wie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Jedoch stehen die Resultate nicht im Einklang mit der Theorie. Parameter (insbesondere die mit η behafteten Terme), die im Rahmen der Näherung klein sein müßten, sind zu groß. Haben die Werte reale Bedeutung (sie sind durch Extrapolation gewonnen, Fehlergrenzen sind nicht angegeben), so ist es fraglich, ob die Theorie mit den bisherigen Näherungen anwendbar bleibt. Die Kopplung brauchte nicht unbedingt schwach zu sein, da die Größe der Diagonalterme beliebig sein durfte; jedoch war zu fordern, daß die Nichtdiagonalterme genügend klein sind. Zwar beschreibt die Theorie in ihrer jetzigen Form die Absorptionskurve qualitativ recht gut. Man übersieht jedoch nicht, was die Berücksichtigung der Terme höherer Ordnung zur Folge hat, insbesondere dadurch, daß der Verzicht auf die Condon-Näherung (was natürlich dann notwendig wird) Modifikationen bedingt, wie man schon in 2. Ordnung sieht. Es bleibt dann zu empfehlen, bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Anwendung von Methoden, die einer starken Kopplung Rechnung tragen, den Einfluß der Terme höherer Ordnung zu untersuchen.

§ 6. Schlußbemerkung

Die optischen Übergänge von Elektronen, die in Kristallstörstellen gebunden und mit den Gitterschwingungen gekoppelt sind, wurden untersucht. Ausgehend von dem Gesamthamiltonoperator des Kristalls ergab sich durch kanonische Transformation der für die Rechnung zu verwendende ungestörte Hamiltonoperator K . Die Näherungen der bisherigen Theorien lassen sich damit übersehen. Ist nur die Gleichgewichtslage der Gitterbausteine vom Elektronenzustand merklich abhängig (Huang-Rhys, Lax), so werden nur die V_{kii} verwendet; für die Berechnung der optischen Übergänge erübrigt sich eine Transformation; die Condon-Näherung ist berechtigt. Um eine Abhängigkeit der Oszillatorfrequenzen vom Elektronenzustand zu beschreiben (O'Rourke), sind die nichtdiagonalen Terme zu berücksichtigen (das Wechselwirkungsglied ist linear in den Oszillatoroperatoren angesetzt); infolge der Transformation ist dann die Gültigkeit der Condon-Näherung in Frage gestellt. In der obigen Arbeit wird mit dem in 1. Näherung diagonalisierten Hamiltonoperator die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Lichtfrequenz ohne Condon-Näherung bestimmt. Die durch eine Condon-Näherung bedingte Modifikation ist in der Nähe des Absorptionsmaximums relativ gering; mit dem Abstand vom Maximum wächst die Ungenauigkeit. Bei der Untersuchung der Momente, die sich mit der Methode direkt berechnen lassen, gehen diese Einzelheiten infolge der summarischen Betrachtung der Kurve verloren.

Herrn Dr. Heber, Jena, möchte ich für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

Jena, Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. März 1956.

muß

(48)

tren-
zur
orlie-
Ein-
me),
die
nzen
igen
ingt
loch
be-
ativ
rme
auf
nen
len,
von
der

ge-
ht.
rch
ge-
nen
ne
en
gt
b-
en
el-
er
ge
en
er
-
s
t.
n
r

Der Einfluß der Strahlungsdiffusion auf das Intensitätsverhältnis der Alkali-Resonanzlinien

Von R. Seiwert

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei der Einstrahlung einer der beiden Resonanzlinien der Alkali-Atome in eine mit dem betreffenden Dampf gefüllte Küvette stellen sich infolge von Stößen, bei denen Übergänge zwischen den beiden Resonanzzuständen stattfinden, und unter dem Einfluß der Strahlungsdiffusion bestimmte Dichteverteilungen der angeregten Atome ein. Zu ihrer Berechnung werden zwei gekoppelte Integralgleichungen aufgestellt. Diese können dann näherungsweise in zwei gekoppelte Systeme linearer inhomogener algebraischer Gleichungen umgewandelt werden. Bei ihrer Lösung findet ein Iterationsverfahren Anwendung. Aus den berechneten Dichteverteilungen läßt sich dann das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien im Fluoreszenzlicht berechnen.

1. Einführung

Bei Untersuchungen der Übertragung der Anregungsenergie zwischen Atomen oder Atomen und Molekülen läßt sich in vielen Fällen durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen das Auftreten der Strahlungsdiffusion innerhalb des Resonanzgefäßes vermeiden. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge zwischen den Resonanzniveaus der Alkali-Atome infolge von Stößen bestimmt werden sollen, ohne daß dem Metall-
dampf ein Fremdgas beigemischt wird. Damit sich ein meßbarer Effekt zeigt, muß die Dampfdichte so stark gesteigert werden, daß die Resonanzstrahlung erst nach zahlreichen Reabsorptionen und Reemissionen die Küvette verläßt. Deshalb ist es notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, das Intensitätsverhältnis der beiden Resonanzlinien im Fluoreszenzlicht unter Berücksichtigung der Strahlungsdiffusion zu berechnen, wenn die Wahrscheinlichkeit der Übergänge infolge von Stößen bekannt ist, oder die Häufigkeit der betreffenden Stoßprozesse zu bestimmen, wenn die Intensitätsverhältnisse gemessen worden sind. Erst dann ist es möglich, die Meßergebnisse mit den Resultaten einer entsprechenden Stoß-Theorie zu vergleichen.

2. Die Berechnung der Dichteverteilungen der angeregten Atome

Die Experimente zur Untersuchung der Übergänge zwischen den Resonanzniveaus der Alkali-Atome infolge von Stößen werden folgendermaßen durchgeführt. Eine Resonanzlinie wird in eine den betreffenden Dampf ent-

haltende Küvette eingestrahlt. Gewöhnlich wird senkrecht zum anregenden Strahl beobachtet. Aufnahmen mit dem Spektrographen zeigen dann, daß bei genügend hoher Dampfdichte nicht nur die eingestrahlte Resonanzlinie, sondern auch die andere Dublett Komponente im Fluoreszenzlicht auftritt. Die Stoßprozesse, durch die dieser Effekt zustande kommt, können durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

$$A n^2 P_{3/2} + A n^2 S_{1/2} = A n^2 P_{1/2} + A n^2 S_{1/2} + \Delta E.$$

Dabei bedeutet A das Elementsymbol für das betreffende Alkali-Atom, n die Hauptquantenzahl und ΔE die Energiedifferenz zwischen den Resonanztermen, die bei einem in der einen Richtung (von links nach rechts) verlaufenden Stoßvorgang von Anregungsenergie in kinetische Energie umgesetzt und bei einem in der entgegengesetzten Richtung vor sich gehenden Prozeß von kinetischer Energie in Anregungsenergie umgewandelt werden muß.

Fortan soll der Zustand mit „1“ bezeichnet werden, in den die Atome durch die Einstrahlung gelangen und dementsprechend mit „2“ der Zustand, in den sie nur infolge von Stoßprozessen kommen können. Unter der Stoßzahl Z_1 ist die Wahrscheinlichkeit dafür zu verstehen, daß ein Atom im Anregungszustand 1 innerhalb einer Sekunde mit einem Atom im Grundzustand zusammenstößt und aus diesem Stoßprozeß ein Atom im Anregungszustand 2 und eines im Grundzustand hervorgeht. Die Stoßzahl Z_2 bezieht sich dann auf Übergänge¹⁾ der Atome aus dem Zustand 2 in den Zustand 1.

Zunächst wird die Annahme gemacht, daß das Fluoreszenzlicht auf seinem Wege durch das Gas keine Reabsorption erleidet. Dann können die Übergänge infolge von Stößen nur während der mittleren Lebensdauern τ_1 und τ_2 der angeregten Zustände erfolgen. Für die Dichten²⁾ der Atome in den Zuständen 1 und 2 kann man ein System von zwei „Bilanzgleichungen“ für den vorliegenden stationären Zustand aufstellen:

$$-\frac{1}{\tau_1} n_1 - Z_1 n_1 + Z_2 n_2 + s_1 = 0 \quad (2,1a)$$

$$-\frac{1}{\tau_2} n_2 - Z_2 n_2 + Z_1 n_1 = 0. \quad (2,1b)$$

Das erste Glied in den beiden Gleichungen gibt die Zahl der Übergänge pro sec und cm³ aus den angeregten Zuständen in den Grundzustand unter Emission eines Lichtquants an, das zweite und dritte Glied enthält die Übergänge, die pro sec und cm³ zwischen den Zuständen 1 und 2 infolge von Stößen stattfinden. s_1 ist die Zahl der pro sec und cm³ durch die Einstrahlung der einen Dublett Komponente (1) in den Zustand 1 gebrachten Atome. Da die mittleren Lebensdauern der beiden Resonanzzustände gleich sind, also $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ ist, ergibt sich

¹⁾ Die Bezeichnung „Übergang“ wird nicht in dem strengen Sinne gebraucht, daß ein und dasselbe Atom von dem einen Zustand in einen anderen übergeht, sondern es wird dabei die Möglichkeit eingeschlossen, daß der eine Stoßpartner, der sich zunächst im angeregten Zustand befunden hat, in den Grundzustand kommt, dafür aber der andere Stoßpartner in den anderen angeregten Zustand gelangt und damit eine Übertragung von Anregungsenergie zwischen den Stoßpartnern stattfindet.

²⁾ Die Worte „Dichte“ und „Dampfdichte“ besitzen in dieser Arbeit die Bedeutung der „Teilchendichte“, also der Zahl der Atome pro cm³.

aus Gl. (2,1b) das Intensitätsverhältnis der beiden Dublett Komponenten im Fluoreszenzlicht

$$\eta = \frac{I_2}{I_1} = \frac{\frac{1}{\tau} n_2}{\frac{1}{\tau} n_1} = \frac{\tau Z_1}{1 + \tau Z_2} \quad (2,2)$$

Weil die Relativgeschwindigkeiten der Stoßpartner in dem Temperaturbereich, in dem die Untersuchungen überhaupt nur durchgeführt werden können, fast ausnahmslos noch so klein sind, daß die Stoßprozesse sehr häufig adiabatisch verlaufen³⁾, sind nur Stoßquerschnitte in der Größenordnung von 10^{-14} cm² zu erwarten; das ist durch die Auswertung von Experimenten an Natrium-Dampf⁴⁾ bestätigt worden. Deshalb ist es erforderlich, die Dampfdichte N durch Erhöhung der Temperatur des Resonanzgefäßes stark zu steigern, damit der Effekt des Auftretens der zweiten Dublettkomponente im Fluoreszenzlicht Messungen zugänglich wird. Das wird aber nicht nur dadurch erreicht, daß mit zunehmender Dampfdichte die Stoßzahlen Z_1 und Z_2 ansteigen, sondern ganz besonders auch dadurch, daß durch die Vergrößerung der Dampfdichte das Durchlässigkeitsvermögen einer bestimmten Dampfschicht immer kleiner wird und deshalb das Fluoreszenzlicht erst nach zahlreichen Reabsorptionen und Reemissionen das Gas verlassen kann. Hierdurch erhöht sich die Chance für die Übergänge infolge von Stößen; denn nicht nur während der mittleren Lebensdauer der durch die Einstrahlung angeregten Atome besteht die Gelegenheit für derartige Stoßprozesse, sondern während der gesamten Zeit, die sich jedes eingestrahlte Lichtquant im Resonanzgefäß aufhält⁵⁾. Da also eine Ausbreitung der Resonanzstrahlung innerhalb des Dampfes stattfindet, müssen die „Bilanzgleichungen“ (2,1a) und (2,1b) in geeigneter Weise ergänzt werden. Die Dichten der Atome in den beiden angeregten Zuständen müssen in Abhängigkeit von den Ortskoordinaten betrachtet werden. Außerdem müssen die Gleichungen durch ein Glied vervollständigt werden, durch das die Anregung der Atome durch Zustrahlung aus allen Teilen des Resonanzgefäßes \mathfrak{L} berücksichtigt wird. An anderer Stelle^{6) 7)} ist die Ableitung des „Strahlungsdiffusions-Gliedes“ zu finden. Bei ihr ist die Voraussetzung gemacht worden, daß die Atome innerhalb eines Volumenelements die ganze Linie unabhängig davon aussenden, welche spektrale Verteilung in der absorbierten Linie vorgelegen hat. Das neue Gleichungssystem lautet:

$$-\left(\frac{1}{\tau} + Z_1\right) n_1(x, y, z) + \frac{1}{\tau} \iiint_{\mathfrak{L}} \Gamma_1(x, y, z; x', y', z') n_1(x', y', z') dx' dy' dz' + s_1(x, y, z) + Z_2 n_2(x, y, z) = 0 \quad (2,3a)$$

$$-\left(\frac{1}{\tau} + Z_2\right) n_2(x, y, z) + \frac{1}{\tau} \iiint_{\mathfrak{L}} \Gamma_2(x, y, z; x', y', z') n_2(x', y', z') dx' dy' dz' + Z_1 n_1(x, y, z) = 0. \quad (2,3b)$$

³⁾ F. London, Z. Physik **74**, 143 (1932); E. C. G. Stueckelberg, Helv. phys. Acta **5**, 369 (1932).

⁴⁾ R. Seiwert, Ann. Physik (6) **18**, 55 (1956).

⁵⁾ Die „freie Flugdauer“ eines Lichtquants zwischen einem Emissions- und dem darauf folgenden Absorptionsprozeß darf gegenüber der um mehrere Zehnerpotenzen größeren „Aufenthaltsdauer“ bei einem Atom, der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustands, vernachlässigt werden.

⁶⁾ T. Holstein, Physic. Rev. **72**, 1212 (1947).

⁷⁾ R. Seiwert, Exp. Techn. d. Physik, Sonderheft „Spektroskopie“ (1955), S. 6ff.

Dabei ist

$$\Gamma_1(x, y, z; x', y', z') = -\frac{1}{4\pi\varrho^2} \frac{\partial D_1(\varrho)}{\partial \varrho} \quad (2,4a)$$

und

$$\Gamma_2(x, y, z; x', y', z') = -\frac{1}{4\pi\varrho^2} \frac{\partial D_2(\varrho)}{\partial \varrho} \quad (2,4b)$$

mit

$$\varrho = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}.$$

Mit $D_1(\varrho)$ wird das Durchlässigkeitsvermögen für die eingestrahlte Resonanzlinie bezeichnet, mit $D_2(\varrho)$ das der anderen Dublett Komponente. Der Integrationsbereich \mathfrak{B} entspricht dem Resonanzgefäß. In Abschnitt 3 wird ein numerisches Verfahren zur Lösung dieses Systems von zwei gekoppelten inhomogenen Fredholmschen Integralgleichungen zweiter Art angegeben.

Es soll jetzt noch besonders auf die Bedeutung des „Strahlungsdiffusions-Gliedes“ eingegangen werden. $dV \cdot \Gamma(x, y, z; x', y', z')$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein im Punkt $P'(x', y', z')$ emittiertes Lichtquant im Volumenelement dV bei $P(x, y, z)$ absorbiert wird. Dementsprechend gibt das mit dV multiplizierte „Strahlungsdiffusionsglied“ $\frac{dV}{\tau} \iiint_{\mathfrak{B}} \Gamma(x, y, z; x', y', z') \cdot n(x', y', z') dx' dy' dz'$ die Zahl der Lichtquanten an, die im Volumenelement dV pro sec aus der Strahlung, die aus dem gesamten Volumen \mathfrak{B} kommt, herausabsorbiert werden. Da der Kern symmetrisch ist, ist offensichtlich $dV' \cdot \Gamma(x, y, z; x', y', z')$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein im Punkt $P(x, y, z)$ ausgesandtes Lichtquant im Volumenelement dV' bei $P'(x', y', z')$ absorbiert wird. Dann kann aber $\iiint_{\mathfrak{B}} \Gamma(x, y, z; x', y', z') dx' dy' dz'$ auch als die Wahrscheinlichkeit gedeutet werden, daß ein in $P(x, y, z)$ emittiertes Lichtquant innerhalb des Volumens \mathfrak{B} absorbiert wird, und ist damit gleich der Absorption, die die in $P(x, y, z)$ ausgesandte Strahlung innerhalb von \mathfrak{B} erfährt. Dieses Resultat ist für spätere Überlegungen wichtig. Es sei nun der Fall betrachtet, daß das Integrationsvolumen \mathfrak{B} die Form einer Kugel \mathfrak{K} mit dem Radius R besitzt; $P(x, y, z)$ sei der Mittelpunkt der Kugel. Dann ist, wie sich leicht nachprüfen läßt,

$$\iiint_{\mathfrak{K}} \Gamma(x, y, z; x', y', z') dx' dy' dz' = 1 - D(R) = A(R). \quad (2,4)$$

Es soll nun von einer Integralgleichung ausgegangen werden, die gegenüber den Gln. (2,3a) und (2,3b) dadurch vereinfacht ist, daß ein Auftreten von Stoßprozessen nicht in Betracht gezogen wird; sie lautet:

$$-\frac{1}{\tau} n(x, y, z) + \frac{1}{\tau} \iiint_{\mathfrak{B}} \Gamma(x, y, z; x', y', z') n(x', y', z') dx' dy' dz' + s(x, y, z) = 0.$$

Nimmt man nun an, daß \mathfrak{B} wiederum eine Kugel \mathfrak{K} mit dem Radius R ist, daß $s(x, y, z)$ innerhalb von \mathfrak{K} konstant und gleich $s(0, 0, 0)$ ist und daß näherungsweise $n(x, y, z)$ ebenfalls innerhalb der Kugel als konstant und gleich der Dichte der angeregten Atome im Mittelpunkt der Kugel angesehen werden darf, so ergibt sich

$$-\frac{1}{\tau} n(0, 0, 0) + \frac{1}{\tau} n(0, 0, 0) \iiint_{\mathfrak{K}} \Gamma(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta + s(0, 0, 0) = 0.$$

Daraus folgt unter Verwendung der Gl. (2,4)

$$(2,4a) \quad n = \frac{\tau \cdot s}{D(R)}. \quad (2,5a)$$

Dagegen ist

$$(2,4b) \quad n_0 = \tau \cdot s, \quad (2,5b)$$

wenn keine Ausbreitung der Resonanzstrahlung innerhalb des Gases stattfindet. Zwar besitzt das Ergebnis (2,5a) nur eine geringere Genauigkeit, da die Annahme, daß n innerhalb der Kugel konstant ist, eine grobe Näherung darstellt, aber es zeigt deutlich, daß sich durch zahlreiche Reabsorptionen und Remissionen innerhalb des Gases die Dichte der angeregten Atome stark erhöht. Dadurch kann das Produkt $Z_1 n_1$ trotz kleiner Werte von Z_1 in dieselbe Größenordnung wie s_1 kommen [s. Gln. (2,3a) und (2,3b)]. Das ist erforderlich, damit die nicht eingestrahlte Dublett Komponente im Fluoreszenzlicht nachweisbar wird; denn die Atome gelangen primär nur durch Stoßprozesse in den Zustand 2, und dementsprechend darf die Häufigkeit dieser Prozesse nicht zu klein gegenüber der Häufigkeit der Anregungen durch Einstrahlung sein, die zum Zustand 1 führen, damit n_2 von derselben Größenordnung wie n_1 ist.

Im stationären Zustand ist die Zahl der gesamten innerhalb eines bestimmten Volumens pro sec absorbierten Lichtquanten gleich der Zahl der Quanten die das Volumen pro sec wiederum verlassen, wenn von störenden, hier nicht interessierenden Prozessen abgesehen wird. Geht man nun wieder von dem erörterten Beispiel der Kugel \mathbb{K} aus und multipliziert man beide Seiten der Gln. (2,5a) und (2,5b) mit dem Kugelvolumen V_K , so erhält man

$$\frac{1}{\tau D(R)} n \cdot V_K = s \cdot V_K$$

und

$$\frac{1}{\tau} n_0 \cdot V_K = s \cdot V_K.$$

Hieraus folgt, daß beim Auftreten der Strahlungsdiffusion statt mit der mittleren Lebensdauer τ des angeregten Zustands mit einer Größe

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau}{D(R)}$$

zu rechnen ist, die als „scheinbare Lebensdauer“ des angeregten Zustands aufgefaßt werden kann. Der Vergleich mit Resultaten der Theorie von T. Holstein⁸⁾ lehrt, daß diese recht grobe Abschätzung die Größe von τ_{eff} bereits bis auf einen Faktor zwischen 1 und 2 genau liefert.

3. Die Lösung des Gleichungssystems

Das Gleichungssystem (2a) und (2b) wird zunächst in folgende Form gebracht:

$$n_1(x, y, z) = \frac{1}{B_1} \iiint_{\mathbb{K}} \Gamma_1(x, y, z; x', y', z') n_1(x', y', z') dx' dy' dz' + \frac{\tau}{B_1} s_1(x, y, z) + \frac{\tau}{B_1} Z_2 n_2(x, y, z) \quad (3,1a)$$

mit $B_1 = 1 + \tau Z_1$,

⁸⁾ T. Holstein, Physic. Rev. **83**, 1159 (1951).

$$n_2(x, y, z) = \frac{1}{B_2} \iiint_{\mathfrak{B}} \Gamma_2(x, y, z; x', y', z') n_2(x', y', z') dx' dy' dz' + \frac{\tau}{B_2} Z_1 n_1(x, y, z) \quad (3,1b)$$

mit $B_2 = 1 + \tau Z_2$.

Die Lösung dieser beiden gekoppelten inhomogenen Fredholmschen Integralgleichungen zweiter Art ist nur mittels eines numerischen Verfahrens möglich, überhaupt wenn die in den Kern der Integralgleichungen eingehende Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens D von der Schichtdicke g , die in einer folgenden Arbeit⁹⁾ behandelt wird, mit ausreichender Genauigkeit berücksichtigt werden soll. Die Rechnung kann durch die Wahl eines geeigneten Integrationsvolumens \mathfrak{B} und eines entsprechenden Querschnitts des anregenden Lichtstrahls erheblich erleichtert werden. Deshalb muß geprüft werden, inwieweit einfachere geometrische Verhältnisse als die bei den Experimenten gewöhnlich vorliegenden zugrunde gelegt werden können, ohne daß dann die berechneten Dichteverteilungen merklich von den tatsächlichen abweichen.

Dem Resonanzgefäß wird meistens eine solche Form gegeben, daß die Einstrahlung durch die plane Stirnfläche und die Beobachtung der Fluoreszenz durch eine dazu senkrechte ebene Wand erfolgen kann (s. Abb. 1).

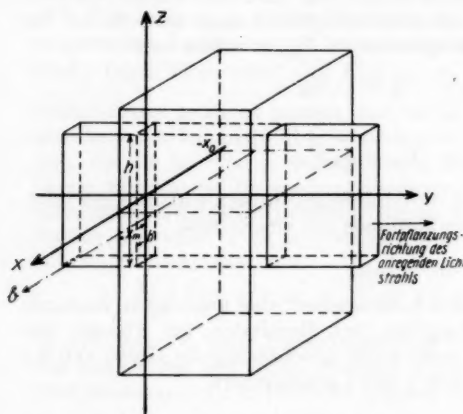


Abb. 1. Resonanzgefäß mit anregendem Lichtstrahl

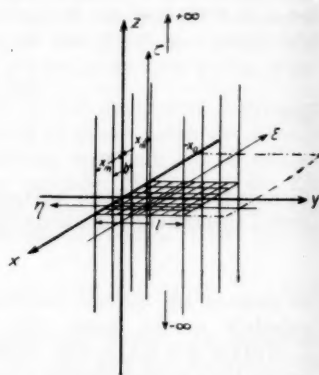


Abb. 2. Das Prisma II.
Für ein Teilprisma ist das ξ, η, ζ -Koordinatensystem eingezeichnet

Der Strahl des anregenden Lichts ist zwar aus experimentellen Gründen schwach divergent, kann aber in guter Näherung als parallel angesehen werden. Er durchsetzt die Küvette parallel zu der erwähnten Seitenwand. Sein Querschnitt ist rechteckig; dabei ist seine Höhe h groß gegenüber seiner Breite b . Außerdem ist der Abstand x_m der vertikalen Mittelebene des ein-

⁹⁾ R. Seiwert, Ann. Physik (6) 18, 35 (1956).

fallenden Lichtstrahls von der Seitenwand des Resonanzgefäßes, durch die beobachtet wird, meistens beträchtlich kleiner als $h/2$. Unter diesen Bedingungen ändern sich die Dichteverteilungen nur unwesentlich in vertikaler Richtung innerhalb eines Bereichs $\lesssim \frac{h}{4}$ zu beiden Seiten der horizontalen Mittelebene des einfallenden Lichtstrahls und besitzen dort nahezu dieselben Werte, als ob sich das Resonanzgefäß und der einfallende Lichtstrahl in ihrer Höhe von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckten. Bei einer starken Absorption der Resonanzstrahlung innerhalb des Alkali-Dampfes ist die Intensität des Fluoreszenzlichts, das aus Volumenelementen jenseits des anregenden Strahls — vom Beobachter gesehen — kommt, verhältnismäßig gering. Deshalb haben die dortigen Dichteverteilungen keinen wesentlichen Einfluß auf das außen beobachtete Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien. Die Konzentration der angeregten Atome in den weiter von der Stirnwand entfernten Teilen des Resonanzgefäßes ist so niedrig, daß sie außer Betracht bleiben kann. Nach diesen Überlegungen soll als Integrationsvolumen \mathfrak{B} ein sich in seiner Höhe von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckendes Prisma II gewählt werden, dessen Grundfläche ein Rechteck der Breite $2x_m$ ist und dessen (vertikale) Mittelebene mit der des anregenden Strahls zusammenfällt. Dann hängen die Dichteverteilungen n_1 und n_2 nur noch von 2 Koordinaten ab und sind zur Mittelebene des Prismas II symmetrisch. Zweckmäßigerweise entscheidet man sich für ein Koordinatensystem, dessen z -Achse die Schnittgerade der Mittelebene des einfallenden Lichtstrahls und der Stirnfläche des Prismas ist, dessen y -Achse in der Mittelebene des einfallenden Lichtstrahls und dessen x -Achse dementsprechend in der Stirnfläche des Prismas liegt (s. Abb. 2).

Bei der numerischen Lösung der Integralgleichungen muß zunächst das Prisma II in Teilprismen zerlegt werden. Es soll zur Vereinfachung der Rechnung vorausgesetzt werden, daß die Grundfläche von II in quadratische Flächenstücke der Seitenlänge s eingeteilt werden kann und daß die halbe Breite des anregenden Lichtstrahls gleich einem Vielfachen von s ist. Die dann entstehenden Teilprismen und ihre Grundflächen werden nach den Punkten in der xy -Ebene bezeichnet, durch die ihre Mittellinien gehen; die Indizes „ ab “ bzw. „ pq “ werden so gewählt, daß die x -Koordinate eines Punktes P_{ab} bzw. P_{pq} gleich $(a + \frac{1}{2})s$ bzw. $(p + \frac{1}{2})s$ und die y -Koordinate gleich $(b + \frac{1}{2})s$ bzw. $(q + \frac{1}{2})s$ ist. Die Dichten der angeregten Atome innerhalb eines Teilprismas in den Zuständen 1 und 2 sind zwar nach der bisherigen Voraussetzung nicht mehr von z , aber noch von x und y abhängig. Um nun die Integrale in den Gln. (3,1a) und (3,1b) in Summen umwandeln zu können, muß angenommen werden, daß näherungsweise die Dichten der angeregten Atome innerhalb eines bestimmten Teilprismas Π_{pq} (Grundfläche F_{pq}) konstant sind und denselben Wert haben wie auf dessen Mittellinie. Dann treten statt der unbekannten Funktionen $n_1(x, y)$ und $n_2(x, y)$ unbekannte Größen n_1^{pq} und n_2^{pq} auf. Aus den beiden gekoppelten Integralgleichungen entstehen so zwei gekoppelte Systeme linearer inhomogener algebraischer Gleichungen. Zunächst soll noch eine zur Mittelebene des anregenden Lichtstrahls unsymmetrische Lage des Prismas II zugelassen werden. Wenn seine Grundfläche durch die Grenzen $-m_I \cdot s \leq x \leq (m_{II} + 1) \cdot s$ und $0 \leq y \leq (k + 1) \cdot s$ festgelegt wird, ist die Zahl der Gleichungen und Unbekannten gleich $(m_I + m_{II} + 1)(k + 1)$. Die allgemeinen

Gleichungen der beiden Systeme lauten:

$$n_1^{pq} = \frac{1}{B_1} \sum_{ab} n_1^{ab} I_{1pq}^{ab} + \frac{\tau}{B_1} s_1^{pq} + \frac{\tau}{B_1} Z_2 n_2^{pq} \quad (3,2 I)$$

$$\text{mit } I_{1pq}^{ab} = \iint_{F_{ab}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(x_p, y_q, 0; x', y', z') dx' dy' dz',$$

$$n_2^{pq} = \frac{1}{B_2} \sum_{ab} n_2^{ab} I_{2pq}^{ab} + \frac{\tau}{B_2} Z_1 n_1^{pq} \quad (3,2 II)$$

$$\text{mit } I_{2pq}^{ab} = \iint_{F_{ab}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_2(x_p, y_q, 0; x', y', z') dx' dy' dz'.$$

Dabei läuft der Summationsindex a von $-m_I$ bis m_{II} und b von 0 bis $k^{10)}$.

Die Werte der Integrale I_{pq}^{ab} sind nur von der Lage des Teilprismas Π_{ab} gegenüber dem Punkt $P(x_p, y_q, 0)$ abhängig. Es ist deshalb angebracht, eine Koordinatentransformation vorzunehmen, bei der der Ursprung des neuen Koordinatensystems ξ, η, ζ in den Punkt $P(x_p, y_q, 0)$ gelegt wird und bei der die neuen Achsen den alten parallel bleiben; die Transformationsgleichungen lauten:

$$\xi = x_p - x', \quad \eta = y_q - y' \quad \text{und} \quad \zeta = z'.$$

Dann ist

$$\begin{aligned} I_{pq}^{ab} &= \int_{(r-\frac{1}{2})s}^{(r+\frac{1}{2})s} \int_{(t-\frac{1}{2})s}^{(t+\frac{1}{2})s} \int_{-\infty}^{+\infty} I(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta \\ &= \iint_{f_{rt}} \int_{-\infty}^{+\infty} I(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta = G^t, \end{aligned} \quad (3,3)$$

wenn $p - a = r$ und $q - b = t$ gesetzt wird. Die Lage der quadratischen Grundfläche f_{rt} eines Teilprismas Π_{rt} im ξ, η -Koordinatensystem ist dann sofort aus den Indizes zu erkennen; $r \cdot s$ ist die ξ -Koordinate und $t \cdot s$ die η -Koordinate des Mittelpunktes von f_{rt} . Wie leicht nachzuprüfen ist, gelten die folgenden Relationen:

$$G^{r,t} = G^{-r,t} = G^{r,-t} = G^{r,-t} = G^{|r|,|t|} \quad \text{und} \quad G^{|r|,|t|} = G^{|t|,|r|} \quad (3,3a)$$

Daraus folgt

$$I_{pq}^{ab} = G^{|p-a|,|q-b|} \quad (3,3b)$$

¹⁰⁾ Es erhebt sich hier die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, $I(x_p, y_q, 0; x', y', z')$ über x' und y' innerhalb der kleinen Flächenstücke F zu integrieren. Die Integration über z' muß selbstverständlich erfolgen, da sie ja von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt wird. Eine andere als die bisher erörterte Möglichkeit ist die, den für das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} I(x_p, y_q, 0; x', y', z') dz'$ erhaltenen Ausdruck für den Abstand ϱ der Punkte $P'(x_p, y_q)$ und $P(x_p, y_q)$ zu berechnen und mit s^2 zu multiplizieren. Hierbei wird jedoch keine Rücksicht auf die genaue Lage der quadratischen Flächenstücke F gegenüber dem Punkt $P(x_p, y_q)$ genommen. In den meisten Fällen werden dann ungenauere Ergebnisse als bei einer Integration über x' und y' erhalten, wie sich im einzelnen zeigen läßt.

¹¹⁾ Die Indizes „1“ und „2“ werden hier und im weiteren Verlauf der Arbeit weggelassen, wenn die Ausdrücke und Gleichungen unabhängig davon dieselbe Form haben, ob jene sich auf den Zustand 1 oder 2 beziehen.

¹²⁾ Ein Komma wird nur dann zwischen die Indizes gesetzt, wenn dadurch eine bessere Übersichtlichkeit erzielt wird oder gar sonst ein Irrtum auftreten könnte.

Jetzt soll die bereits erörterte vereinfachende Annahme gemacht werden, daß die Mittelebene des anregenden Lichtstrahls mit der des Prismas Π , das dem Resonanzgefäß entspricht, zusammenfällt. Dann müssen die Dichteverteilungen der angeregten Atome zu dieser Ebene, der yz -Ebene im anfangs zugrunde gelegten x, y, z -Koordinatensystem, symmetrisch sein. Dem entsprechend ist $n_1^{pq} = n_1^{(-p-1), q}$ und $n_2^{pq} = n_2^{(-p-1), q}$. Hierdurch reduziert sich die Zahl der Unbekannten und die Zahl der Gleichungen auf die Hälfte. Es ergeben sich dann die zwei gekoppelten Systeme von Gleichungen folgender Form:

$$n_1^{pq} [B_1 - G_1^{00} - G_1^{(2p+1), 0}] = \sum_{ab} n_1^{ab} G_1^{[p-a], [q-b]} + G_1^{(p+a+1), [q-b]} + s_1^{pq} + Z_2 n_2^{pq} \quad (3,4 \text{ I})$$

$$n_2^{pq} [B_2 - G_2^{00} - G_2^{(2p+1), 0}] = \sum_{ab} n_2^{ab} G_2^{[p-a], [q-b]} + G_2^{(p+a+1), [q-b]} + Z_1 n_1^{pq} \quad (3,4 \text{ II})$$

Wenn die Grundfläche des Prismas Π gleich $2x_m \cdot l = 2(m+1)s \cdot (k+1)s$ ist, beträgt die Zahl der Unbekannten und Gleichungen jedes einzelnen Systems $(m+1)(k+1)$. Die Indizes p und q der Unbekannten n_1^{pq} und n_2^{pq} sind dann die ganzen Zahlen von 0 bis m bzw. von 0 bis k . Der Summationsindex a läuft entsprechend von 0 bis m und b von 0 bis k ; doch darf nicht über $(a=p, b=q)$ mitsummiert werden, worauf der Strich am Summenzeichen hinweisen soll.

Die beiden gekoppelten Gleichungssysteme können als ein System aufgefaßt werden. Zur Lösung wird das Iterationsverfahren in Einzelschritten nach Ph. L. Seidel¹³⁾ angewandt. Ein hinreichendes Konvergenzkriterium ist das „Zeilenkriterium“. Für das vorliegende Gesamtsystem lautet es:

$$\frac{1}{B_1 - G_1^{00} - G_1^{(2p+1), 0}} \sum_{ab} (G_1^{[p-a], [q-b]} + G_1^{(p+a+1), [q-b]}) + \tau Z_2 = \mu_1^{pq} < 1 \quad (3,5a)$$

bzw.

$$\frac{1}{B_2 - G_2^{00} - G_2^{(2p+1), 0}} \sum_{ab} (G_2^{[p-a], [q-b]} + G_2^{(p+a+1), [q-b]}) + \tau Z_1 = \mu_2^{pq} < 1. \quad (3,5b)$$

Daraus folgt:

$$\sum_{ab} (G_1^{[p-a], [q-b]} + G_1^{(p+a+1), [q-b]}) < 1 + \tau (Z_1 - Z_2), \quad (3,6a)$$

$$\sum_{ab} (G_2^{[p-a], [q-b]} + G_2^{(p+a+1), [q-b]}) < 1 + \tau (Z_2 - Z_1). \quad (3,6b)$$

Entsprechend den Überlegungen in Abschnitt 2 findet man, daß die Summe \sum_{ab} auf der linken Seite der Ungleichungen (3,6a) und (3,6b) gleich der Absorption ist, die eine im Punkt $P(x_p, y_q, 0)$ isotrop emittierte Strahlung der Resonanzfrequenz ν_1 bzw. ν_2 innerhalb des Prismas Π erfährt, und damit stets kleiner als 1 bleibt außer in dem praktisch bedeutungslosen Fall, wenn die Größe der Grundfläche des Prismas Π gegen Unendlich geht. Aber bereits bei verhältnis-

¹³⁾ Ph. L. Seidel, Münchener Abhandlungen 11, 81 (1874); Fr. A. Willers, Methoden der praktischen Analysis, S. 311 ff., Berlin 1950.

mäßig kleinen Dampfdichten und Grundflächen kann $\frac{\Sigma}{ab}$ dem Wert 1 doch recht nahe kommen.

Wenn $Z_1 = Z_2$ ist, ist das Konvergenzkriterium stets erfüllt. Für $Z_1 \neq Z_2$ muß das Kriterium auf die Zeile angewandt werden, bei der die Summe $\sum \frac{\Sigma}{ab}$ am größten und $(Z_1 - Z_2)$ bzw. $(Z_2 - Z_1)$ kleiner als Null ist. Aus den Gln. (3,5a) und (3,5b) kann gefolgert werden, daß die Werte für μ^{pq} bei einer bestimmten Größe der Grundfläche des Prismas *II* und einer bestimmten Temperatur *T* um so höher sind, je kleiner die Grundflächen $F = s^2$ der Teilprismen gewählt werden und um so niedrigere Werte sich dementsprechend für G^{00} ergeben. Je größer aber die μ^{pq} -Werte sind, um so langsamer konvergiert das Iterationsverfahren. Also ist es nicht nur zur Vermeidung einer zu großen Zahl von Unbekannten und Gleichungen, sondern auch aus diesem Grunde zweckmäßig, die Grundflächen der Teilprismen nicht zu klein zu machen.

Die Aufstellung der beiden Gleichungssysteme zur Berechnung der Dichteverteilungen unter bestimmten Bedingungen wird praktischerweise folgendermaßen durchgeführt: In einem Schema *A*, wie es die Tabelle 1 zeigt, werden die Unbekannten n^{pq} der Lage der Teilprismen entsprechend zusammengestellt, wobei von der Relation $n^{pq} = n^{(-p-1),(-q-1)}$ Gebrauch gemacht wird, so daß in den Indizes nur positive Zahlen auftreten und die

Tabelle 1
 n^{pq} (Schema A)

n^{30}	n^{20}	n^{10}	n^{00}	n^{00}	n^{10}	n^{20}	n^{30}
n^{31}	n^{21}	n^{11}	n^{01}	n^{01}	n^{11}	n^{21}	n^{31}
n^{32}	n^{22}	n^{12}	n^{02}	n^{02}	n^{12}	n^{22}	n^{32}
n^{33}	n^{23}	n^{13}	n^{03}	n^{03}	n^{13}	n^{23}	n^{33}

Symmetrie der Dichteverteilungen deutlich zum Ausdruck kommt. In zwei weitere Schemata *B*₁ und *B*₂, die zweckmäßigerweise auf durchsichtiges Papier gezeichnet werden und in denen die Größe der Quadrate, die den Grundflächen der Teilprismen entsprechen, mit der der Quadrate im Schema *A* übereinstimmt, werden die G_1^{rt} - und die G_2^{rt} -Werte eingetragen. Dann kann das Schema *B*₁ oder *B*₂ so über das Schema *A* gelegt werden, daß sich das Quadrat mit dem Wert für G^{00} genau über dem Quadrat einer bestimmten Unbekannten n^{pq} befindet, und die zu den einzelnen n^{pq} gehörenden G^{rt} -Werte lassen sich leicht ablesen [vgl. Gln. (3,4I) u. (3,4II)]. Auf diese Weise erhält man die Koeffizienten der Unbekannten der beiden gekoppelten Systeme von Gleichungen, die in zwei Tabellen eingetragen werden. Wie bereits aus den allgemeinen Gln. (3,4I) u. (3,4II) zu

erkennen ist, treten bei den aus Summen von je zwei G^{r} -Werten bestehenden Koeffizienten Wiederholungen auf, die zur Verminderung der Rechenarbeit ausgenützt werden können. Bei der Anwendung des Iterationsverfahrens wird mit dem System I und hierbei wiederum mit den Gleichungen für die Unbekannten begonnen, von denen erwartet werden kann, daß sie die größten Werte annehmen. Bei der Vorgabe der ersten Werte für die Unbekannten wird nicht nur die Dichte der durch die Einstrahlung angeregten Atome berücksichtigt, sondern es müssen auch die Übergänge durch Stöße und die Strahlungsdiffusion aus den benachbarten Teilprismen grob abgeschätzt werden. Dann kann oftmals, wie sich gezeigt hat, nach zwei Reihen von Einzelschritten schon eine mittlere Genauigkeit der Dichten von $\pm 2\%$ erreicht werden, selbst wenn die größten μ^{r} -Werte bei 0,85 liegen.

4. Die Berechnung des Intensitätsverhältnisses der Resonanzlinien

Nachdem die Dichteverteilungen $n_1(x, y, z)$ und $n_2(x, y, z)$ der angeregten Atome berechnet worden sind, kann das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien im Fluoreszenzlicht ermittelt werden. Es hängt davon ab, aus welchen Volumenelementen innerhalb des Resonanzgefäßes die Fluoreszenzstrahlung kommt. Die Berechnung soll für die Strahlung durchgeführt werden, die aus einem sich von $-x_0$ bis x_m erstreckenden Zylinder mit der Grundfläche $d\bar{\omega}$ kommt und in das Raumwinkelement $d\omega$ fällt; die Mittelachse des Zylinders und des Raumwinkels $d\omega$, die „Beobachtungsgerade“, liegt parallel zur x -Achse in einem Abstand y von der Stirnwand und in einer Höhe z (s. Abb. 1). Dann ergeben sich folgende Ausdrücke zur Berechnung der Intensitäten (Zahl der Lichtquanten pro sec) der Fluoreszenzstrahlung der Resonanzfrequenz ν_1 und ν_2 :

$$I_1(y, z) = \frac{d\omega}{4\pi} d\bar{\omega} \frac{1}{\tau} \int_{-x_0}^{x_m} n_1(x_m - \bar{x}, y, z) D_1(\bar{x}) d\bar{x} \quad (4,1a)$$

$$I_2(y, z) = \frac{d\omega}{4\pi} d\bar{\omega} \frac{1}{\tau} \int_{-x_0}^{x_m} n_2(x_m - \bar{x}, y, z) D_2(\bar{x}) d\bar{x}. \quad (4,1b)$$

Dabei wird mit \bar{x} der Abstand eines Punktes von der zur x -Achse senkrechten Ebene durch $x = x_m$ bezeichnet, die der Wand der Küvette entspricht, durch die der zu untersuchende Lichtstrahl austritt. Für das Intensitätsverhältnis erhält man schließlich:

$$\eta(y, z) = \frac{I_2(y, z)}{I_1(y, z)} = \frac{\int_{-x_0}^{x_m} n_2(x_m - \bar{x}, y, z) D_2(\bar{x}) d\bar{x}}{\int_{-x_0}^{x_m} n_1(x_m - \bar{x}, y, z) D_1(\bar{x}) d\bar{x}}. \quad (4,2)$$

Wenn bei den Experimenten senkrecht zum anregenden Strahl beobachtet und eine waagerecht liegende Schicht des fluoreszierenden Dampfes auf den senkrecht stehenden Spektrographenspalt „abgebildet“ wird, kommt das Fluoreszenzlicht tatsächlich aus einem Doppelkegel. Hierauf wird an anderer Stelle⁴⁾ näher eingegangen werden.

Die Gln. (4,1a) und (4,1b) sollen nun in eine solche Form gebracht werden, daß mit ihrer Hilfe aus den Dichteverteilungen, die nach dem in Abschnitt 3 angegebenen Lösungsverfahren erhalten worden sind, das Intensitätsverhältnis berechnet werden kann. Entsprechend der Zerlegung des Prismas II in Teilprismen wird in den Gln. (4,1a) und (4,1b) der Integrationsbereich in

Intervalle von der Länge s eingeteilt und das Integral in eine Summe umgewandelt. Jeder einzelne Summand ist gleich dem Produkt der Intervalllänge mal der in dem betreffenden Intervall als konstant betrachteten Dichte der angeregten Atome mal dem Durchlässigkeitsvermögen der Dampfschicht der Dicke, die durch den Abstand des Mittelpunktes des Intervalls von der Ebene senkrecht zur x -Achse durch $x = x_m$ bestimmt ist. Für das Intervall in unmittelbarer Nähe dieser Ebene soll eine bessere Näherung angewandt werden. Wie Berechnungen der Dichteverteilungen der angeregten Atome ergeben⁹⁾, fallen die Dichten der angeregten Atome in den seitlichen Teilen des Prismas näherungsweise proportional $|x|^{-2}$ ab, wobei s etwa zwischen 2 und 1,5 liegt. Es soll nun $n \sim |x|^{-2}$ gesetzt werden und für das Durchlässigkeitsvermögen D die für diese Schichtdicken zutreffende Näherung $D(\bar{x}) = C_1^* \bar{x}^{-1}$ gewählt werden¹⁴⁾. Um ein Divergieren des Integrals $\int n(x_m - \bar{x}) \cdot D(\bar{x}) d\bar{x}$ zu verhindern, wird sinnvollerweise als untere Grenze nicht 0, sondern C_1^* eingesetzt, da ja $D(C_1^*) = 1$ ist. Weil zur Berechnung des Intensitätsverhältnisses nur die relativen Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung der Resonanzfrequenzen ν_1 und ν_2 benötigt werden, kann der Faktor $\left(\frac{d\omega}{4\pi} df \frac{1}{\tau} s\right)$ weggelassen werden. Wenn die Breite des Prismas $II \ 2 x_m = 2(m+1)s$ ist, so erhält man für die relative Intensität folgende Gleichung:

$$I' \left(y = \left(q + \frac{1}{2} \right) s \right) = n^{pq} \left[\frac{(m + \frac{1}{2})^2 s^2}{s - C_1^*} \int_{C_1^*}^s \frac{C_1^*}{[\bar{x}((m+1)s - \bar{x})]^2} d\bar{x} + D \left(\left(2m + \frac{3}{2} \right) s \right) \right] + \sum_{p=0}^{m-1} n^{pq} \left[D \left(\left(m - p + \frac{1}{2} \right) s \right) + D \left(\left(m + p + \frac{3}{2} \right) s \right) \right]. \quad (4,3)$$

Dabei müssen für die Resonanzlinie 1 selbstverständlich die Dichteverteilung n_1^{pq} , das Durchlässigkeitsvermögen $D_1 = D_1(q)$ und auch die diesem entsprechende Konstante C_{11}^* für die Resonanzlinie 2 die Dichteverteilung n_2^{pq} , $D_2 = D_2(q)$ und C_{12}^* zugrunde gelegt werden. Das Intensitätsverhältnis ist dann

$$\eta \left(y = \left(q + \frac{1}{2} \right) s \right) = \frac{I_2' \left(y = \left(q + \frac{1}{2} \right) s \right)}{I_1' \left(y = \left(q + \frac{1}{2} \right) s \right)}. \quad (4,4)$$

Anhang

Berechnung der Integrale G^{rt}

Wegen der oben angegebenen Relationen 3,3a und b brauchen nur die Integrale G^{rt} mit $r = 0, 1, 2, \dots$ und $t = 0, 1, \dots, r$ berechnet zu werden.

In die Integrale G^{rt} geht die Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens D von der Schichtdicke q wesentlich ein, wobei vorausgesetzt wird, daß die zu absorbierende Linie und die Absorptionslinie in ihrer Form und Breite übereinstimmen. An anderer Stelle⁹⁾ wird der Verlauf von $D = D(q)$ speziell für die beiden NaD-Linien (Na-Dampf mit $T = 560^\circ \text{ K}$) behandelt. Dabei ergibt sich folgendes Bild: In einem Intervall kleinster q -Werte ($q \lesssim 10^{-12}$) muß der exakte Zusammenhang zwischen D und q berücksichtigt

¹⁴⁾ S. hierzu den Anhang und die unter ⁹⁾ zitierte Arbeit.

¹⁵⁾ Die in [cm] angegebenen q -Werte gelten für die NaD₂-Linie bei einer Temperatur $T = 560^\circ \text{ K}$ des Na-Dampfes. Für die NaD₁-Linie verschieben sich die Intervalle etwa um einen Faktor 2 nach höheren Werten.

werden. Dann folgt ein q -Bereich ($10^{-2} \lesssim q \lesssim 5 \cdot 10^{-2}$), in dem $D = D(q)$ sich gut durch $D = C_1^* \cdot q^{-1}$ annähern läßt. Die Grenzen des Bereichs lassen sich erweitern, wenn ein geringerer Genauigkeitsgrad als ausreichend angesehen wird. Im nächsten q -Bereich ($5 \cdot 10^{-2} \lesssim q \lesssim 2$) gilt $D \approx (\pi k_p^* q)^{-1/2}$. Daran schließt sich noch der q -Bereich ($2 \lesssim q$) an, in dem die für jede Linie bei sehr großen optischen Dicken gültige Abhängigkeit $D = (\pi k_p q)^{-1/2}$ zutrifft; dabei ist k_p der Absorptionskoeffizient in der Mitte der dämpfungsverbreiterten Linie. Die Konstanten C_1^* und k_p^* lassen sich nur dem punktwise exakt berechneten Verlauf des Durchlässigkeitsvermögens in Abhängigkeit von der Schichtdicke entnehmen. Die Unterteilung in die einzelnen q -Intervalle gilt nicht nur für die NaD-Linien; die Lage der Intervalle hängt dann selbstverständlich von den für die Linien charakteristischen Größen ab.

Für die Berechnung der Integrale G^{rt} , deren Integrationsbereiche bereits weiter vom Nullpunkt des ξ, η, ζ -Koordinatensystems entfernt sind, kommen nur $D \approx (\pi k_p^* q)^{-1/2}$ und $D = (\pi k_p q)^{-1/2}$ in Betracht. Da aber die Teile der Bereiche, die einen sehr großen Abstand vom Nullpunkt haben, einen sehr geringen Beitrag zum Wert des Integrals liefern, darf durchweg $D \approx (\pi k_p^* q)^{-1/2}$ gesetzt werden. Bei der Ermittlung von G^{00} besitzen die Abstände der Volumenelemente vom Nullpunkt Werte zwischen 0 und ∞ . Dementsprechend muß der Integrationsbereich, das Teilprisma Π'_{00} , in solche Volumina zerlegt werden, in denen jeweils mit einer bestimmten Form der Abhängigkeit $D = D(q)$ gerechnet werden darf. Bei einer Temperatur $T = 560^\circ \text{K}$ des Natrium-Dampfes und $s = 0,5 \text{ mm}$ empfiehlt es sich, eine Einteilung in einen Würfel W_{000} mit der Kantenlänge s und dem Mittelpunkt $P(0, 0, 0)$, in dem der exakte Zusammenhang zwischen D und q berücksichtigt wird, zwei Würfel W_{100} mit der Kantenlänge s und den Mittelpunkt $P(0, 0, -s)$ und $P(0, 0, s)$, in denen näherungsweise $D = C_1^* \cdot q^{-1}$ gültig ist, und die beiden Prismen Π_R mit den Grundflächen $-s/2 \leq (\xi, \eta) \leq +s/2$ und einer Höhe von $-\infty$ bis $\frac{3}{2}s$ bzw. von $+\frac{3}{2}s$ bis $+\infty$ vorzunehmen. Unter den erwähnten Bedingungen gibt es — besonders für die D_1 -Linie — noch Bereiche der an das Teilprisma Π'_{00} mit der Grundfläche f_{00} angrenzenden Teilprismen, in denen die Näherung $D = C_1^* \cdot q^{-1}$ angewandt werden muß. Es ist nun ratsam, zunächst G^{rt} mit $D \approx (\pi k_p^* q)^{-1/2}$ zu berechnen und dann außerdem das Integral $\iiint \Gamma(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta$ für Würfel mit der Kantenlänge s als Integrationsbereiche auszuwerten, indem einmal die Näherung $D \sim q^{-1}$ und einmal die Näherung $D \sim q^{-1/2}$ Anwendung findet. Die Differenz der dabei ermittelten Werte wird schließlich zu dem zunächst erhaltenen Wert von G^{rt} addiert. Ob noch die Werte von Integralen über weiter vom Nullpunkt entfernte Teilprismen einer derartigen Korrektur bedürfen, muß von Fall zu Fall geprüft werden.

Zur Kennzeichnung, welche Form der Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens bei der Auswertung der Integrale zugrunde gelegt worden ist, werden folgende Indizes verwendet: E bei Beachtung des exakten Verlaufs von $D = D(q)$, D bei Benutzung der Näherung $D = C_1^* \cdot q^{-1}$ und P bei Anwendung der Näherung $D \approx (\pi k_p^* q)^{-1/2}$.

Die Würfel, die als Integrationsbereiche gewählt werden, sollen entsprechend der Lage ihrer Mittelpunkte bezeichnet werden; so bedeutet W_{rtu} einen Würfel der Kantenlänge s mit den Mittelpunktskordinaten $\xi = r \cdot s$, $\eta = t \cdot s$ und $\zeta = u \cdot s$. Dementsprechend ist $G^{rtu} = \iiint_{W_{rtu}} (0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta$. Berechnet werden sollen jedoch nur die Integrale für die Würfel W_{rtu} , die innerhalb des Würfels mit der Kantenlänge $3s$ und dem Nullpunkt des ξ, η, ζ -Koordinatensystems als Mittelpunkt liegen. Wie leicht einzusehen ist, haben die Integrale G^{rtu} , für die Summe $\sigma = |r| + |t| + |u|$ gleich ist ($r, t, u = 0, \pm 1$), alle denselben Wert. G^{000} ($\sigma = 0$) ergibt sich für einen Würfel, G^{100} ($\sigma = 1$) für 6 Würfel, G^{110} ($\sigma = 2$) für 12 Würfel und G^{111} ($\sigma = 3$) für 8 Würfel.

Berechnung von G_P^{rt}

Setzt man zunächst allgemein für die näherungsweise Abhängigkeit des Durchlässigkeitsvermögens von der Schichtdicke $D = C_m \cdot q^{-m}$, so ergibt sich bei der Inte-

gration über ζ von $-\infty$ bis $+\infty$

$$G_P^t = \frac{m C_m}{4 \sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{m+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+3}{2}\right)} \iint_{r,t} \frac{d\xi d\eta}{(\xi^2 + \eta^2)^{(m+2)/2}}. \quad (\text{A } 1)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß $(\xi^2 + \eta^2) \neq 0$ ist. Wenn speziell die Näherung $D = \pi k_P^* \varrho)^{-1/2}$ verwendet wird, so folgt aus Gl. (A 1)

$$G_P^t = \frac{3,923 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{k_P^*}} \iint_{r,t} \frac{d\xi d\eta}{(\xi^2 + \eta^2)^{1/2}}. \quad (\text{A } 2)$$

$r \neq t, |r - t| \neq 1$. Unter diesen Bedingungen läßt sich das Integral (A 2) durch Reihenentwicklungen, Berücksichtigung der ersten Glieder und Umformung in ein Grundintegral bzw. durch gliedweise Integration weiter auswerten. Das Endergebnis lautet:

$$\begin{aligned} G_P^t = - \frac{1}{\sqrt{s \cdot k_P^*}} & \left\{ 0,0261_5 \left[\frac{1}{\sqrt{r+1/2}} (u_1 - u_2) - \frac{1}{\sqrt{r-1/2}} (v_1 - v_2) \right] \right. \\ & - 0,00466_7 \left[\frac{1}{\sqrt{r+1/2}} (u_1^3 - u_2^3) - \frac{1}{\sqrt{r-1/2}} (v_1^3 - v_2^3) \right] \\ & + 0,000200_4 \left[\frac{1}{\sqrt{r+1/2}} (u_1^5 - u_2^5) - \frac{1}{\sqrt{r-1/2}} (v_1^5 - v_2^5) \right] \\ & \left. - \dots + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{A } 3)$$

$$\text{mit } u_1 = \frac{t+1/2}{r+1/2}, \quad u_2 = \frac{t-1/2}{r+1/2}, \quad v_1 = \frac{t+1/2}{r-1/2}, \quad v_2 = \frac{t-1/2}{r-1/2}.$$

$r = t \neq 0$. In diesem Fall werden zunächst in das Integral (A 2) Polarkoordinaten eingeführt. Als Endergebnis erhält man:

$$\begin{aligned} G_P^{rr} = - \frac{0,3139_1}{\sqrt{s \cdot k_P^*}} & \left\{ 0,3721 \left(\frac{1}{\sqrt{r+1/2}} + \frac{1}{\sqrt{r-1/2}} \right) \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{r+1/2}} \left[\frac{1}{2} \sqrt{2} F(45^\circ; \varphi_1) - \sqrt{2} E(45^\circ; \varphi_1) \right] \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{r-1/2}} \left[\frac{1}{2} \sqrt{2} F(45^\circ; \varphi_2) - \sqrt{2} E(45^\circ; \varphi_2) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A } 4)$$

Dabei sind: $F(\alpha, \varphi')$ und $E(\alpha, \varphi')$ das elliptische Integral 1. und 2. Gattung,

$$\varphi_1 = \arccos \sqrt{\cos \left(\arctg \frac{r-1/2}{r+1/2} \right)} \quad \text{und}$$

$$\varphi_2 = \arccos \sqrt{\sin \left(\arctg \frac{r-1/2}{r+1/2} \right)}.$$

$|r - t| = 1$. Um den Wert des Integrals $G_P^{r,r-1}$ zu erhalten, muß man zunächst das Integral für den trapezförmigen Integrationsbereich berechnen, der durch die beiden Parallelen zur η -Achse durch die Punkte $P_u(\xi_u, 0)$ und $P_o(\xi_o, 0)$ mit $\xi_u = s(r-1/2)$ und $\xi_o = s(r+1/2)$, die ξ -Achse und die Gerade $\xi = \eta$ begrenzt wird. Zweckmäßigerweise werden wiederum Polarkoordinaten eingeführt. Als Resultat folgt:

$$G_P^{rrr} = - \frac{0,05841}{\sqrt{s \cdot k_P^*}} \left(\frac{1}{\sqrt{r+1/2}} - \frac{1}{\sqrt{r-1/2}} \right). \quad (\text{A } 5)$$

Dann ist:

$$G_P^{10} = 2(G_P^{rr1} - G_P^{11}), \quad (\text{A } 6a)$$

$$G_P^{21} = G_P^{rr2} - \frac{1}{2} [G_P^{22} + G_P^{20}], \quad (\text{A } 6b)$$

$$G_P^{r,r-1} = G_P^{rrr} - \left[\frac{1}{2} G_P^{rr} + \frac{1}{2} G_P^{r0} + \sum_{t=1}^{r-2} G_P^{rt} \right] \text{ für } r > 2. \quad (\text{A } 6c)$$

r und $t \gtrsim 4$; $0,7 \lesssim \frac{r}{t} \lesssim 1,5$. In diesen Fällen kann das Integral (A 2) in folgender

Weise ausgewertet werden: Die Grundfläche f_{rt} des Teilprismas wird um ihren Mittelpunkt M so gedreht, daß die Verlängerung einer Diagonalen durch den Nullpunkt 0 des ξ, η -Koordinatensystems geht. Da nach der Voraussetzung MO groß gegenüber der Länge der Diagonalen von f_{rt} ist, vereinfacht sich die Rechnung und man erhält:

$$G_P^{rt} = \frac{0,1046}{\sqrt{s \cdot k_p^*}} \left[\frac{1}{\sqrt{m+1/\sqrt{2}}} + \frac{1}{\sqrt{m-1/\sqrt{2}}} - \frac{2}{\sqrt{m}} \right] \\ \approx \frac{1}{\sqrt{s \cdot k_p^* \cdot m}} [0,03924 m^{-2} + 0,01431 m^{-4} + 0,005901 m^{-6}] \quad (\text{A } 7)$$

mit $m = \sqrt{r^2 + t^2}$.

Berechnung von G^{000}

G^{000} . Bei der Berechnung dieses Integrals wird zuerst der Würfel W_{000} in 48 Pyramiden mit einem rechtwinkligen Dreieck mit den Kathetenlängen $s/2$ als Grundfläche und der Höhe $s/2$ eingeteilt. Alle diese Pyramiden ergeben als Integrationsbereich für

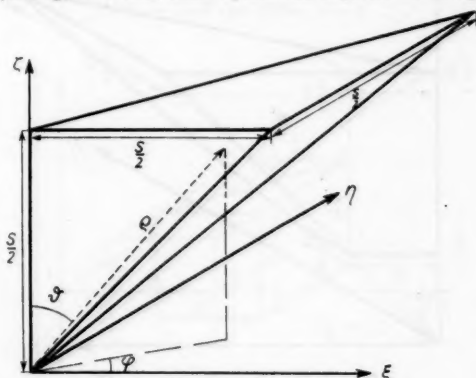


Abb. 3. Zur Berechnung von G^{000}

das Integral $\iiint \Gamma(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta$ den gleichen Wert. Wenn dann Kugelkoordinaten eingeführt werden (s. Abb. 3), so ist

$$G_E^{000} = \iiint_{-s/2}^{+s/2} \Gamma(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta \\ = \frac{48}{B} \int_{v=0}^{\infty} dv \cdot \int_{\varphi=0}^{\pi/4} d\varphi \cdot \int_{\vartheta=0}^{\text{arc ctg } \cos \varphi} \sin \vartheta d\vartheta \cdot \int_{\varrho=0}^{\frac{s}{2 \cos \vartheta}} \frac{k_v^2 e^{-k_v \varrho}}{4 \pi} d\varrho$$

mit $B = \int_0^{\infty} k_v dv$.

Als Endergebnis erhält man:

$$\begin{aligned}
 G_{\Sigma}^{000} = & 1 + \frac{12}{\pi B} \int_0^{\pi/4} \int_0^{\infty} \frac{\cos \varphi}{\sqrt{\cos^2 \varphi + 1}} e^{-\frac{k_v s}{2} \frac{\sqrt{\cos^2 \varphi + 1}}{\cos \varphi}} d\varphi dv \\
 & - \frac{3}{B} \int_0^{\infty} k_v e^{-\frac{k_v s}{2}} dv - \frac{3s}{2G} \int_0^{\infty} k_v^2 E i \left(-\frac{k_v s}{2} \right) dv \\
 & + \frac{6s}{\pi B} \int_0^{\pi/4} \int_0^{\infty} k_v^2 E i \left(-\frac{\sqrt{\cos^2 \varphi + 1}}{\cos \varphi} \frac{k_v s}{2} \right) d\varphi dv. \quad (\text{A } 8)
 \end{aligned}$$

Die Berechnung des vierfachen Integrals wäre bei Beibehaltung des kartesischen Koordinatensystems allein mittels einer numerischen Methode möglich. Nach der Koordinatentransformation ist die Auswertung so weit durchgeführt worden, daß nur noch 2 numerische Integrationen über φ übriggeblieben sind; wegen der exakten Berücksichtigung der Abhängigkeit $D = D(\varrho)$ sind die numerischen Integrationen über v unumgänglich. Wie in Abschnitt 2 gezeigt worden ist, ist G^{000} gleich der Absorption, die eine

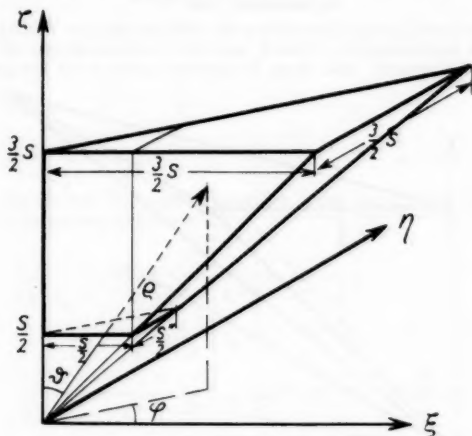


Abb. 4. Zur Berechnung von G''

in $P(0,0,0)$ isotrop emittierte Strahlung innerhalb des Würfels W_{000} erfährt. Nähert man nun den Würfel durch eine Kugel mit dem Radius R_0 an, so läßt sich $G^{000} \approx A(R_0) = 1 - D(R_0)$ leicht berechnen bzw. bereits vorliegenden Kurven⁹⁾ für das Durchlässigkeitsvermögen D als Funktion der Schichtdicke ϱ entnehmen. Es liegt nahe, R_0 durch die Forderung zu bestimmen, daß der Inhalt der Kugel gleich dem des Würfels W_{000} sein soll; daraus folgt $R_0 = s \sqrt[3]{\frac{3}{4}\pi}$. Der Wert von G^{000} , der sich bei dieser Näherung für NaD_2 , $s = 0,5$ mm und $T = 560^\circ$ K ergibt, weicht nur um 1,5% von dem nach Gl. (A 8) berechneten ab. Bei der Wahl einer niedrigeren Temperatur und einer kleineren Kantenlänge s dürfte sich der Fehler etwas erhöhen, weil sich dann die Absorption pro Weglängeneinheit $\frac{dA}{d\varrho}$ innerhalb der nicht zusammenfallenden Teile des Würfels und der Kugel stärker mit ϱ ändert und der Ausgleich deshalb schlechter ist.

G^{100} , G^{110} , G^{111} . Aus mathematischen Gründen kann das Integral $\iiint T(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta$ nicht unmittelbar für die Integrationsbereiche W_{100} , W_{110} und W_{111} ausgewertet werden, sondern es muß zunächst für folgende Integrationsbereiche berechnet werden: 1. einen Würfel mit der Kantenlänge $3s$ und dem Mittelpunkt $P(0, 0, 0)$, dem jedoch der Würfel W_{000} fehlt (s. Abb. 4), 2. ein Prisma mit einem Trapez als Grundfläche und der Höhe $h=s$ (s. Abb. 5) und 3. ein Prisma mit einem rechtwinkligen Dreieck, dessen Katheten die Länge s haben, als Grundfläche und der Höhe $h=s$ (s. Abb. 6). Die entsprechenden Integrale werden mit G^W , G^T und G^D bezeichnet. Zu ihrer Auswertung

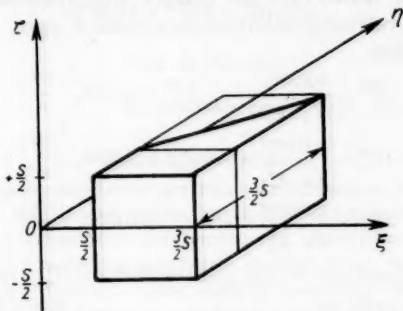


Abb. 5. Prisma T mit einem Trapez als Grundfläche und der Höhe $h=s$

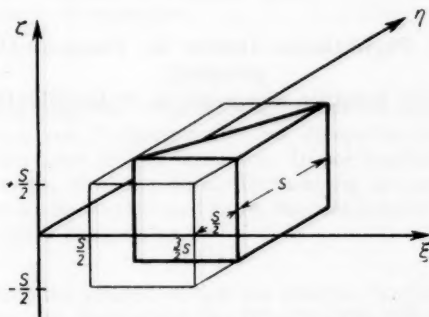


Abb. 6. Prisma D mit einem rechtwinkligen Dreieck als Grundfläche und der Höhe $h=s$

werden Kugel- bzw. Zylinderkoordinaten eingeführt. Die Integrale G^W , G^T und G^D müssen unter Zugrundelegung der beiden Näherungen $D \approx (\pi k_p^* \varrho)^{-1/2}$ und $D = C_1^* \varrho^{-1}$ berechnet werden. Die Ergebnisse lauten:

$$G_P^W = \frac{0,3071}{\sqrt{s \cdot k_p^*}} \quad G_D^W = 1,1081 \cdot \frac{C_1^*}{s} \quad (\text{A } 9 \text{ a u. b})$$

$$G_P^T = \frac{0,01892}{\sqrt{s \cdot k_p^*}} \quad G_D^T = 0,07168 \cdot \frac{C_1^*}{s} \quad (\text{A } 10 \text{ a u. b})$$

$$G_P^D = \frac{0,00432}{\sqrt{s \cdot k_p^*}} \quad G_D^D = 0,01326 \cdot \frac{C_1^*}{s} \quad (\text{A } 11 \text{ a u. b})$$

Die Integrale G^{100} , G^{110} und G^{111} können dann auf Grund von folgenden Gleichungen erhalten werden:

$$G^{100} = 2 (G^x - G^y) \quad (\text{A } 12)$$

$$G^{110} = 2 G^y \quad (\text{A } 13)$$

$$\begin{aligned} G^{111} &= \frac{1}{8} (G^y - 12 G^x - 12 G^y) \\ &= \frac{1}{8} (G^y - 6 G^{100} - 12 G^{110}). \end{aligned} \quad (\text{A } 14)$$

Es ergibt sich schließlich:

$$G_p^{100} = \frac{0,0292_0}{\sqrt{s} \cdot k_p^*} \quad G_p^{100} = 0,1168_4 \cdot \frac{C_1^*}{s} \quad (\text{A } 15 \text{ a u. b})$$

$$G_p^{110} = \frac{0,00863}{\sqrt{s} \cdot k_p^*} \quad G_p^{110} = 0,0265_2 \cdot \frac{C_1^*}{s} \quad (\text{A } 16 \text{ a u. b})$$

$$G_p^{111} = \frac{0,00356}{\sqrt{s} \cdot k_p^*} \quad G_p^{111} = 0,0111_1 \cdot \frac{C_1^*}{s} \quad (\text{A } 17 \text{ a u. b})$$

Zur Ermittlung des Wertes von G^{000} fehlt noch der Wert von G_p^x . Das Ergebnis lautet:

$$G_p^x = \int_{-s/2}^{+s/2} \int_{s/2}^{+\infty} \int_{s/2}^{+\infty} F(0, 0, 0; \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta = \frac{0,003044}{\sqrt{s} \cdot k_p^*} \quad (\text{A } 15)$$

Dann ist

$$G^{000} = G_E^{000} + 2 G_D^{100} + 2 G_p^x. \quad (\text{A } 16)$$

Berlin, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1955.

Zur Erregbarkeit der roten und grünen Lumineszenz von Kadmiumsulfidkristallen

Von E. Waibel

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird die Quantenausbeute der roten Lumineszenz von Kadmiumsulfid bei Anregung mit den intensivsten Quecksilberlinien zwischen $365\text{ m}\mu$ und $578\text{ m}\mu$ bei Zimmertemperatur untersucht und diskutiert. Für einen einzelnen Kristall wurde die Quantenausbeute bestimmt bei Anregung mit einem spektral zerlegten Kontinuum. Die in diesem Zusammenhang aufgenommenen Durchlässigkeits- und Reflexionsspektren können zur Bestimmung der Absorptionskonstanten dienen. Außerdem wurde die Quantenausbeute der roten und grünen Lumineszenz einiger Kristalle bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen. Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute im Bereich der Zimmertemperatur wird angegeben.

Einleitung

In einer vorangegangenen Untersuchung¹⁾ wurde die Quantenausbeute der roten Lumineszenz von Kadmiumsulfid bei Zimmertemperatur durch Anregung mit der Hg-Linie $365\text{ m}\mu$ bestimmt. In der folgenden Arbeit werden diese Untersuchungen erweitert durch Verwendung des gesamten Spektralbereiches von $365\text{ m}\mu$ bis ins Gelb und durch Beobachtung der roten und grünen Fluoreszenz bei tiefer Temperatur.

I

Im ersten Abschnitt handelt es sich um relative Vergleiche der Quantenausbeute zwischen den Anregungen bei 365 , 405 , 436 , 546 und $578\text{ m}\mu$. Zur Erregung diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 107 (100 W, Bogen etwa $0,6 \times 0,3\text{ mm}^2$) in Verbindung mit Filterkombinationen von Schott. Zusätzlich erwies sich ein Kupfersulfat-Filter (etwa $\frac{1}{2}$ normale Lösung) von 2 cm Dicke als notwendig zur Unterdrückung der durch die Filter gelassenen Infrarotstrahlung, die sich weniger bei der Messung der Lumineszenz als bei der Absolutmessung der jeweiligen Anregungsenergie mit dem Thermoelement bemerkbar machte. Eine gewisse Schwierigkeit bestand in der Fokussierung wegen der chromatischen Fehler der verfügbaren Linsen. Deshalb wurde der Vergleich der Ausbeute in zwei Etappen durchgeführt. Die erste umfaßte die Anregungen im Gebiet der Grundgitterabsorption (365 , 405 und $436\text{ m}\mu$), die zweite Anregungen im Absorptionsausläufer (546 und $578\text{ m}\mu$ und zum Anschluß nochmals bei $436\text{ m}\mu$).

¹⁾ E. Waibel u. R. Seiwert, Z. physik. Chem. im Erscheinen.

a) Anregung im Grundgitterabsorptionsgebiet

Zur Bestimmung des absorbierten Anteils A des auf den Kristall fallenden anregenden Lichtes ist im Bereich der Grundgitterabsorption nur die Kenntnis des Reflexionsvermögens R erforderlich. Da das Reflektionsvermögen innerhalb des untersuchten Bereiches ($365\text{--}436\text{ m}\mu$) nahezu konstant ist, wie aus den Messungen von Wallis²⁾ und einigen eigenen Messungen hervorgeht, kann es hier überhaupt unberücksichtigt bleiben. Außerdem würde, selbst wenn eine Differenz der Werte für R von etwa 4% auftrete, was sicher nicht der Fall ist, sich dieser Fehler bei der Bestimmung von A nur mit etwa 1% auswirken.

In Tabelle 1 werden die Ergebnisse, d. h. die Quantenausbeute von einigen Kristallen in relativen Zahlenwerten gebracht. Die Werte für die Anregung bei $436\text{ m}\mu$ werden gleich 1 gesetzt. Die absoluten Ausbeuten liegen für $\lambda = 365\text{ m}\mu$ zwischen 0,06 und 0,21 und werden in der letzten Zeile der Tabelle nach vorangegangenen Messungen¹⁾ angegeben.

Tabelle 1

	Kr. (1)	Kr. (4)	Kr. (5)	Kr. (8)	Kr. (9)
365 m μ	0,99	0,98	0,985	0,92	0,995
405 m μ	1,018	1,01	0,985	1,00	0,995
436 m μ	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
absolute Quantenausbeute bei $\lambda = 365\text{ m}\mu$	0,060	0,060	0,120	0,071	0,206

Man sieht, daß die Ausbeute bei Anregung mit diesen drei Wellenlängen recht gut konstant ist. Die Abweichungen der Werte voneinander dürften z. T. wahrscheinlich auf die mangelnde Fokussierung wegen der chromatischen Aberration der Linsen und die Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz¹⁾ zurückzuführen sein; denn die Anregungsdichten waren bei den drei Wellenlängen nicht ganz gleich. Da sie für $\lambda = 405\text{ m}\mu$ am kleinsten war, mußten diese Werte größer als die bei $\lambda = 365$ und $436\text{ m}\mu$ erscheinen.

Die Zahl der Quanten des anregenden Lichtes betrug pro cm^2 und sec:

$$\lambda = 365\text{ m}\mu \quad j_{365} = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2$$

$$\lambda = 405\text{ m}\mu \quad j_{405} = 1,1 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2$$

$$\lambda = 436\text{ m}\mu \quad j_{436} = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2$$

In Abschnitt VI wird auf die angeführten Meßergebnisse noch näher eingegangen.

b) Anregung im Absorptionsausläufer

Die zweite Gruppe der Messungen diente zum Vergleich der Ausbeute bei $\lambda = 436, 546$ und $578\text{ m}\mu$. Die Bestimmung des Absorptionsgrades A ist im Ausläufergebiet wesentlich schwieriger und mit größeren Fehlern verbunden als die im Grundgittergebiet, denn außer der reflektierten muß auch die durchgelassene Intensität berücksichtigt werden. Bei Kristallen mit glatter ebener Oberfläche läßt sich dies durch unabhängige Einzelmessungen des Durch-

²⁾ G. Wallis, Arbeitstagung Festkörperphysik 1952, S. 115.

lässigkeitsgrades D und des Reflexionsgrades R erreichen, denn es ist $A = 1 - D - R$. Für Kristalle mit rauher Oberfläche ist die Verwendung einer Ulbrichtschen Kugel vorteilhafter. Die untersuchten Kristalle ließen eine getrennte Messung von D und R zu, was von Bedeutung ist, wenn man außerdem die Absorptionskonstante K bestimmen will.

In der Tabelle 2 sind für 5 Kristalle folgende Größen zusammengestellt: die Dicke der Kristalle, der Durchlässigkeitsgrad, der Reflexionsgrad, der Absorptionsgrad bei den Wellenlängen 436, 546 und 578 $m\mu$ sowie die relative Quantenausbeute η für Anregung mit Licht der Wellenlängen 436, 546 und 578 $m\mu$. Die Quantenausbeute ist für $\lambda = 436 m\mu$ jeweils gleich 1 gesetzt worden. (Die Kristalle Nr. (1), (2), (8) wurden mit Kanadabalsam auf dünne Glasplättchen geklebt.)

Tabelle 2

Kristall	D_{578}	R_{578}	A_{578}	D_{546}	R_{546}	A_{546}	R_{436}
(1) Ag	0,242	0,235	0,522	0,175	0,233	0,592	0,17
(2) Cu	0,700	0,237	0,063	0,606	0,237	0,157	0,156
(5) Cu	0,572	0,243	0,185	0,567	0,244	0,189	0,185
(8) Cu	0,688	0,210	0,102	0,673	0,212	0,115	0,175
(9) Cd	0,24	0,215	0,545	0,16	0,215	0,625	0,16

Kristall	$\bar{\eta}_{578}$	$\bar{\eta}_{546}$	$\bar{\eta}_{436}$	Kristalldicke in cm
(1) Ag	0,57	1,42	1,00	0,0466
(2) Cu	2,11	2,17	1,00	0,0107
(5) Cu	0,544	0,50	1,00	0,0180
(8) Cu	0,50	0,68	1,00	0,0143
(9) Cd	0,875	1,12	1,00	0,0377

$$j_{578} = 3,7 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2,$$

$$j_{546} = 6,7 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2,$$

$$j_{436} = 2,0 \cdot 10^{16} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2.$$

II. Reflexions- und Durchlässigkeitsspektren

Damit der Zusammenhang zwischen den Einzelmessungen von D und R überprüft werden konnte, wurden an einigen Kristallen durchgehende Messungen der beiden Größen in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich von 450 bis 850 $m\mu$ durchgeführt. Die spektrale Zerlegung des verwendeten Glühlampenlichtes erfolgte mit einem Spiegelmonochromator von Zeiß. Der Kristall wurde nur von dem schwachen, den Austrittspalt verlassenden Licht getroffen. Zur Anzeige dienten Photozellen in Verbindung mit einem Verstärker.

Als besonders geeignet erschien Kristall Nr. (20) für diese Messungen, da die beiden großen Flächen nahezu spiegelglatt sind und er in der Durchsicht vollkommen klar erscheint. Im Gegensatz zu diesem ist Nr. (9) nur auf einer Seite glatt und für das Auge undurchsichtig, da er bräunlich gefärbt ist. Kristall Nr. (2) ist glatt und sehr klar aber mit Kanadabalsam auf eine dünne

Glasscheibe geklebt. Es wurden jeweils der Durchlässigkeitsgrad bei derselben Spaltbreite von 0,15 mm gemessen. Dem entspricht ein durch den Austrittsspalt gelangendes Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ von etwa 1,5 $m\mu$ bei $\lambda = 500 m\mu$ und von 7,5 $m\mu$ bei $\lambda = 800 m\mu$.

a) Reflexionsspektren

Man sieht aus den Abb. 1, 2, 3 allgemein ein starkes Ansteigen des Reflexionsvermögens von kürzeren nach längeren Wellenlängen von etwa 460 $m\mu$

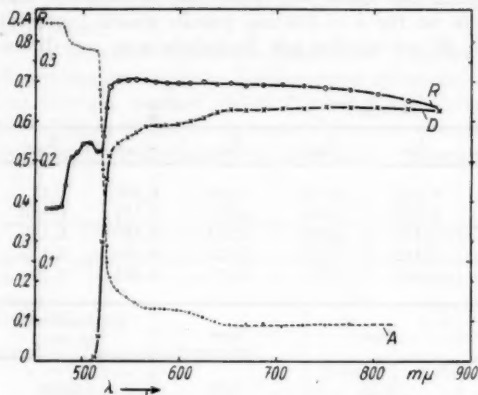


Abb. 1. Reflexionsgrad R , Durchlässigkeitsgrad D und Absorptionsgrad A des CdS-Kristalls (20) in Abhängigkeit von der Wellenlänge

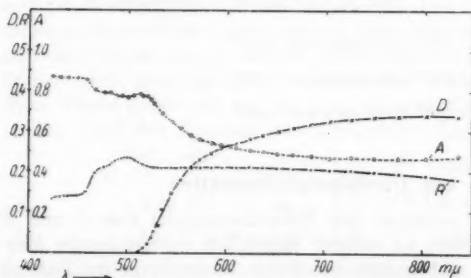


Abb. 2. Reflexionsgrad R , Durchlässigkeitsgrad D und Absorptionsgrad A von Kristall (9) in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Wellenlängen schließt sich dann ein Gebiet von schwach abfallendem Reflexionsgrad an.

b) Durchlässigkeitsspektren

Die Messung des Durchlässigkeitsgrades von CdS-Kristallen ist schon des öfteren durchgeführt worden. Die Kristalle (20), (9), (2) zeigen hier nichts

an mit einem Maximum bei 500 bis 505 $m\mu$. Dann zeigt sich zunächst ein Abfall von R . Von etwa 520 $m\mu$ an macht sich die Reflexion an der Rückseite der Kristalle bemerkbar, da die Durchlässigkeit stark ansteigt. Besonders bei Kr. (20) sieht man einen starken Anstieg des Reflexionsvermögens. Bei Kr. (9), bei dem nur wenig an der Rückseite reflektiertes Licht wieder aus der Vorderseite austreten kann (infolge Absorption), fehlt der starke Anstieg bei etwa 520 $m\mu$. Dieser zweite Anstieg bei Kr. (2) kann nicht so stark wie bei Kr. (20) sein, da durch die Glasunterlage das von der Rückfläche des Kristalls und den Glasflächen insgesamt reflektierte Licht nur etwa halb so groß ist, wie bei einem Kristall ohne Unterlage. Wie man aus der Arbeit von Wallis²⁾ sieht, ändert sich der Brechungsindex ebenfalls sehr stark im Kantengebiet und hat ein Maximum bei etwa 500 $m\mu$. Nach längeren

Neues.
schnell
sichtige
dicke
geht.

Die
der Ak
Wahrs
bei de
Maxim
keit b
nächst

e) Die
K

Au
Werte
keits-
wurde
sorpti
näher
facher
wurde
an der
Krist
Die e
nisse
stalle
Welle
(Abb
Glas
Krist
tiert
fläch
der
samm
gleich
des
gese
nisse
Emi
(s. A
und
blei

um
dor

Neues. Bei den gut durchsichtigen Kristallen (20) und (2) steigt D wesentlich schneller auf einen nahezu konstanten Wert an als bei dem schlecht durchsichtigen Kr. (9), da das Produkt von Absorptionskonstante und Kristalldicke $K \cdot d$ maßgebend ein-
geht.

Die stärkste Absorption der Aktivatoren liegt aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Wellenlänge des Maximums der Erregbarkeit bei etwa $530 \text{ m}\mu$ (s. nächsten Abschnitt).

e) Die Absorptionskonstante K im Ausläufergebiet

Aus den gemessenen Werten des Durchlässigkeits- und Reflexionsgrades wurde die Größe der Absorptionskonstanten genähert bestimmt. Der einfacheren Rechnung halber wurde nur eine Reflexion an der hinteren Fläche des Kristalls berücksichtigt. Die entsprechenden Ergebnisse sind für die Kristalle (20) und (9) über der Wellenlänge aufgetragen (Abb. 4). Bei dem auf eine Glasunterlage geklebten Kristall (2) war der reflektierte Anteil an der Rückfläche des Kristalls und der zweiten Glasfläche zusammen näherungsweise gleich dem halben Wert des Reflexionsvermögens gesetzt worden; doch führte diese Näherung nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Sicher ist jedoch, daß die Absorptionskonstante bei Kristall (2) im Emissionsbereich oberhalb von $750 \text{ m}\mu$ auf einen sehr kleinen Wert abfällt, (s. Abb. 3, Kurve A) während sie bei Kristall (9) bis $650 \text{ m}\mu$ auf etwa 2 mm^{-1} und bei Kristall (20) auf $0,55 \text{ mm}^{-1}$ abfällt und dann bis $850 \text{ m}\mu$ konstant bleibt.

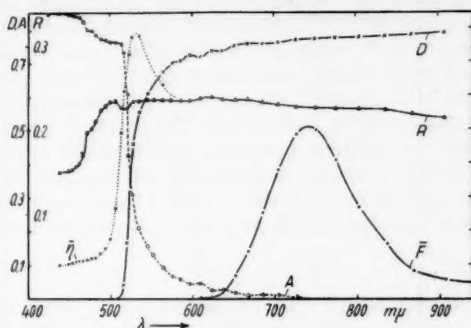


Abb. 3. Zusammenstellung von Durchlässigkeitsgrad D , Reflexionsgrad R , Absorptionsgrad A des Kristalls (2) sowie der spektralen Verteilung der Emissionsbande F und der Quantenausbeute $\bar{\eta}$ (relativ) in Abhängigkeit von der Wellenlänge

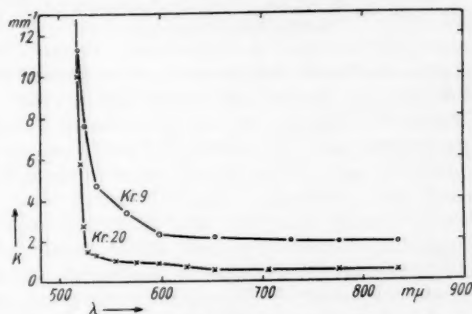


Abb. 4. Die Absorptionskonstante K der Kristalle (20) und (9) im Absorptionsausläufer

III. Erregungsspektrum eines Cu-aktivierten CdS-Kristalls

Vom Kristall (2) wurde ein durchgehendes Erregungsspektrum im Bereich um die Absorptionskante aufgenommen, da er den Einzelmessungen zufolge dort gut anregbar sein mußte. Dies geschah mit Hilfe des Kontinuums einer

Quecksilberhöchstdrucklampe und eines Monochromators. Allerdings mußten die Spalte wegen der geringen Intensität auf 0,5 mm geöffnet werden; das wirkte sich selbstverständlich auf die Genauigkeit besonders derjenigen Werte

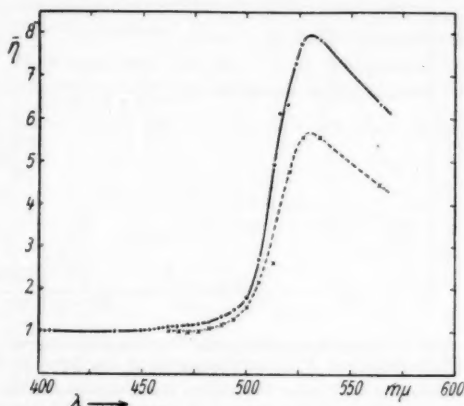


Abb. 5. Ausbeuten $\bar{\eta}$ der roten Lumineszenz zweier verschiedener Stellen des Kristalls (2) in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lichtes in willkürlichen Einheiten

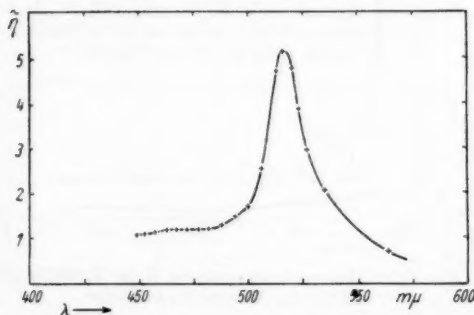


Abb. 6. Ausbeute $\bar{\eta}$ bezogen auf gleiche Anzahl auftreffender, anregender Quanten ohne Berücksichtigung von A

Die Ausbeute $\bar{\eta}$, bezogen auf gleiche Zahl der auf den Kristall auftreffenden anregenden Quanten (also ohne Berücksichtigung des Absorptionsgrades) wird in Abb. 6 gezeigt. Der starke Abfall in Richtung langer Wellenlängen ist hauptsächlich bedingt durch die abnehmende Absorptionskonstante.

Im Vergleich zu den Einzelmessungen ergab sich bei der Anregung mit dem Kontinuum nach einer Interpolation entsprechend der Wellenlänge der grünen Quecksilberlinie eine etwa dreimal größere Ausbeute. Die Ausbeute bei $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ wurde in beiden Fällen gleich 1 gesetzt. Für die Diskre-

panz aus, bei denen sich der zugehörige Absorptionsgrad mit der Wellenlänge stark änderte. Die Energie des spektral zerlegten Lichtes wurde wieder mit dem Vakuumthermoelement bestimmt.

Wie man aus Abb. 3 sieht, beginnt die starke Erregbarkeit des Kristalls (2) noch im Gebiet der Grundgitterabsorption, erreicht ihr Maximum bei etwa $532 \text{ m}\mu$, d. h. auf der langwelligen Seite der Absorptionskante und fällt nach längeren Wellenlängen hin wieder ab. Die Erregbarkeit ist nicht gleich groß über den ganzen Kristall. Abb. 5 zeigt das Erregungsspektrum von zwei verschiedenen Stellen des Kristalls (2) unter sonst gleichen Bedingungen. Daraus kann man schließen, daß der Aktivatorgehalt im Kristall selbst von Ort zu Ort verschieden ist. Das ist durchaus plausibel, da der Kristall bei der Herstellung nur langsam wächst und die Kristalle ein und derselben Fertigung recht verschieden große Quantenausbeuten aufweisen.

panz können verschiedene Ursachen verantwortlich sein. Erstens sieht man, daß sich die Ausbeuten bei Anregung verschiedener Stellen des Kristalls stark unterscheiden können (s. Abb. 5). Zweitens dürfte die absolute Anregungsdichte von entscheidender Bedeutung sein; denn bei der Anregung im Absorptionsausläufer ist ein Sättigungseffekt zu erwarten (s. z. B. Adirowitsch³⁾). Die Anregungsdichten unterscheiden sich um einen Faktor von etwa 100 für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$. Die sich im Absorptionskantengebiet stark ändernde Absorptionskonstante K bewirkt dort eine starke Änderung der absorbierten Quanten pro Zeit- und Volumeinheit, wenn die auf den Kristall treffenden Quanten pro Zeit- und Flächeneinheit konstant gehalten werden. Dies ist bei der Betrachtung der Messung der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lichtes zu beachten, insbesondere wenn die Quantenausbeute der Lumineszenz stark von der Anregungsdichte abhängt.

IV. Ausbeute der grünen und roten Lumineszenz bei der Temperatur der flüssigen Luft

Die Messung des Gesamtfluoreszenzlichtes Φ (räumlich gesehen) ist bei tiefer Temperatur recht schwierig. Φ kann daher nur genähert bestimmt werden, insbesondere deswegen, weil die zusätzlichen Apparaturen zur Erzielung der tiefen Temperaturen eine Anwendung der Methoden der Bestimmung des Gesamtlichtstromes bei Zimmertemperatur¹⁾ unmöglich machen. Es wird nun angenommen, daß die räumliche Verteilung des Grünlichtes im wesentlichen gleich der des Rotlichtes ist. Das ist jedoch wegen der stärkeren Absorption des Grünlichtes, insbesondere des kurzwelligen Teilen der Emissionsbande, nicht ganz richtig. Aber es darf sicher angenommen werden, daß die Ausstrahlung senkrecht zum Kristall und auch bei geringen Winkelabweichungen von der Senkrechten zur Kristalloberfläche, die vom anregenden UV-Licht getroffen wird, nicht wesentlich geschwächt wird. Das UV-Licht wird bekanntlich bereits in sehr dünner Schicht absorbiert, und dementsprechend hat das grüne Fluoreszenzlicht eine nur sehr kurze Strecke $\leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$ im Kristall zurückzulegen. Durch diese speziellen Ausführungen der Anschlüsse an die tatsächlichen räumlichen Verteilungen wird erreicht, daß die innere Ausbeute der grünen Lumineszenz gegenüber der roten nur wenig gefälscht wird. Die äußere Ausbeute der grünen Fluoreszenz wird jedoch infolge der stärkeren Absorption auf diese Weise wahrscheinlich zu hoch bestimmt. Der Brechungsindex, der im grünen Spektralbereich etwas größer ist als im roten, dürfte die Ergebnisse der untersuchten Kristalle bei dieser Anordnung nicht wesentlich verändern. Unter diesen Voraussetzungen ist nun eine Bestimmung des Gesamtlichtstromes $\Phi_{\text{grün}}$ relativ einfach, wenn ein Vergleich mit der roten Ausstrahlung möglich ist.

Die Kristalle wurden innerhalb eines kleinen, innen geschwärzten Metallbehälters in die flüssige Luft in einem Dewargefäß gesenkt. Daß die Kristalle sich praktisch auf der Temperatur der flüssigen Luft befanden, wurde durch Vergleich mit denjenigen Messungen gewährleistet, bei denen sich innerhalb des Metallgefäßes selbst etwas flüssige Luft befand.

³⁾ E. J. Adirowitsch, Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Berlin 1953.

Die Anregung der Kristalle erfolgte durch eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 107 (besonders kleiner Bogen) über die Filter JF 365 und BG 18 über Quarzlinsen und einen Spiegel fast senkrecht von oben (s. Schema in Abb. 7). Die Messung des Grünlichtes wurde in einer bestimmten Lage der Zelle nahezu senkrecht über dem Kristall vorgenommen, d. h. vor der Zelle befand sich eine gut definierte Blende in einem festen Abstand a vom Kristall.

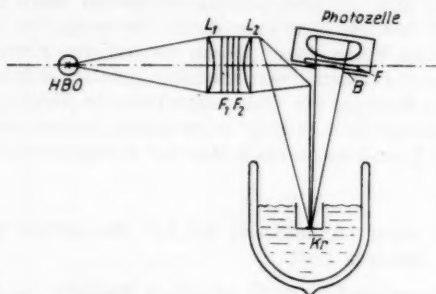


Abb. 7. Schema der Anordnung zur Messung der Quantenausbeute bei der Temperatur der flüssigen Luft

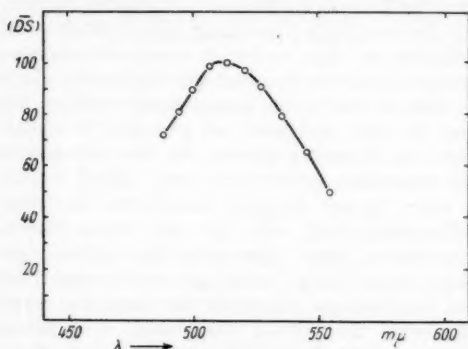


Abb. 8. Spektrale Empfindlichkeit der Photozelle CsG (Pressler) mit Filter VG 8

diesen Messungen über einen Gleichstromverstärker zur Anzeige. Schließlich wurde die Anordnung von Kristall und Zelle etwas abgeändert und eine Messung des Gesamtlichtstromes i_{rot}^* der roten Lumineszenz nach der Hohlspiegelmethode¹⁾ durchgeführt. Für das Gesamtlicht der grünen Lumineszenz gilt dann:

$$i_{\text{grün}}^* = \frac{i_{\text{Bgrün}}}{i_{\text{Brot}}} \cdot i_{\text{rot}}^*$$

Die Absolutmessung der anregenden UV-Energie sowie die Bestimmung der absoluten spektralen Empfindlichkeiten der Meßanordnung mit den grün-

Die verwendete Photozelle war grünempfindlich (Pressler CsG) und gegen UV-Licht mit einem Grünfilter VG 8 geschützt (spektrale Empfindlichkeit s. Abb. 8).

Im Anschluß an diese Grünlichtmessung ($i_{\text{Bgrün}}$) wurde die grünempfindliche Zelle gegen eine rot-empfindliche (GIV) mit einem RG 1-Schutzfilter ausgetauscht, wobei sich die Blende wie vorher in genau der gleichen Anordnung befand. Dann wurde bei der nun folgenden Messung der roten Lumineszenz (i_{Brot}) derselbe Raumwinkel in derselben Ausstrahlungsrichtung erfaßt, und zwar als wesentliche Messung bei Zimmertemperatur. Selbstverständlich ist bei dieser Anordnung ein Vergleich der Ausbeute der roten Emission bei Zimmertemperatur und derjenigen bei der Temperatur der flüssigen Luft ohne weiteres möglich. Die Photoströme gelangten bei

und rottempfindlichen Photozellen (letzte zur gleichzeitigen Bestimmung der Quantenausbeute der roten Lumineszenz) erfolgte mittels eines geeichten Vakuumthermoelements.

Die Berechnung der Ausbeute des Grünlichtes ging ganz analog zu der des Rotlichtes vor sich. Als relative spektrale Verteilung \bar{F} der grünen Fluoreszenzbande wurden der Einfachheit halber die Messungen von C. Klick⁴⁾ herangezogen. Klick gibt in dieser Arbeit die relative spektrale Verteilung der grünen Bande von CdS-Kristallen in der Nähe der Absorptionskante bei den Temperaturen von 4° K und 77° K an bei Anregung mit der Hg-Linie von 365 m μ . Für die Berechnung der Quantenausbeute wurde die Bandenstruktur des „reinen“ CdS entsprechend 77° K verwandt (s. Abb. 9). Zwar lag die Temperatur der Kristalle bei flüssiger Luft um einige Grad höher, doch verändert sich die spektrale Lage der Bande bei dieser Temperaturänderung nur sehr wenig.

In Tabelle 3 wird die äußere Quantenausbeute η einiger Kristalle bei der Temperatur der flüssigen Luft angegeben.

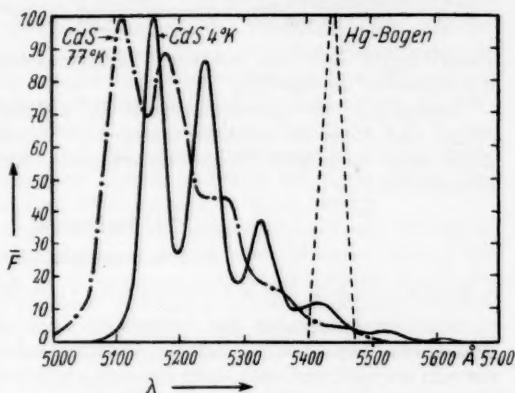


Abb. 9. Emissionsspektrum eines CdS-Kristalles bei 77° K und 4° K im grünen Spektralbereich; Anregung $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ (nach C. Klick)

Tabelle 3

Ausbeute Temperatur	$\eta_{\text{grün}}$ flüss. Luft	η_{rot} Zimmertemp.	η_{rot} flüss. Luft	η_{gesamt} flüss. Luft
Kristall Nr. 23	0,029	0,107	0,305	0,334
Kristall Nr. 24	0,185	0,128	0,435	0,620
Kristall Nr. 25	0,127	0,113	0,339	0,466

Alle drei Kristalle sind aus derselben Fertigungscharge und nicht besonders aktiviert nach Angabe des Herstellers.

V. Zur Temperaturabhängigkeit der roten Lumineszenz bei Zimmertemperatur

Um bei Vergleichen von Messungen der absoluten Quantenausbeute im Bereich der Zimmertemperatur die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz berücksichtigen zu können, wurden einige orientierende Messungen zwischen

⁴⁾ C. C. Klick, Physic. Rev. **89**, 274 (1953).

20 und 170° C durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Lumineszenz bei konstant gehaltener Anregung (365 m μ) bei etwa 76° C auf den halben Wert der Ausbeute von 20° C, auf ein Zehntel bei etwa 125° C gefallen war. Im Bereich von 0° C bis 110° C fiel die Quantenausbeute nahezu linear mit der Temperatur ab. Sie ließ sich, wie folgt, genähert darstellen durch:

$$\eta \simeq \eta_t = 20^\circ [1 - 0,009 (t - 20)] \quad 20^\circ \text{ C} \leq t \leq 110^\circ \text{ C}.$$

Damit ergibt sich also bei einer Temperaturerhöhung von 1° ein Abfall der Ausbeute um fast 1%.

Messungen der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Erregungsdichte sind daher bei stärkerer anregender Intensität auf eine Beeinflussung durch eine eventuelle Temperaturerhöhung der betreffenden Kristalle zu untersuchen.

VI. Diskussion

A. Erregungsspektren

1. Bemerkungen zur Anregung im Grundgitterabsorptionsgebiet

Aus den Messungen der Anregbarkeit im Grundgitterabsorptionsgebiet geht hervor (vgl. Abb. 3), daß die Quantenausbeute von 365 m μ bis 480 m μ nur sehr schwach zunimmt, dann aber mit wachsender Wellenlänge bis zu einem Maximum bei etwa 530 m μ sehr steil ansteigt und danach weniger schnell abfällt. Von besonderer Bedeutung ist bei diesen Messungen die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungsdichte. Diese Anregungsdichte hängt stark von der Absorptionskonstanten K ab, sie ist an der Stelle x proportional $K e^{-Kx}$, wo x die bereits durchdrungene Schichtdicke ist. Im Gebiet starker Absorption wird der Einfachheit halber mit der mittleren Reichweite $w = 1/K$ gerechnet, die dadurch definiert ist, daß nach Durchlaufen des Weges W die Intensität J auf $1/e \cdot J$ abgesunken ist. Die Anregungsdichte ist bei CdS, entsprechend den Werten für K nach Mollwo⁵⁾, bei einer Anregung von 435 m μ um etwa 0,8 kleiner als bei einer Anregung mit 365 m μ , wenn die Anzahl der auf den Kristall treffenden Quanten pro Flächeneinheit konstant gehalten wird. Entsprechend diesem Wert wäre eine Korrektur nach den Kurven der Intensitätsabhängigkeit anzubringen. Sie würde eine Änderung von etwa 2% ausmachen. Da jedoch bei der Aufnahme der Ausbeute bei den Wellenlängen $\lambda = 365, 405, 436$ m μ die pro Flächeneinheit auftreffenden Quanten j bei den drei Wellenlängen selbst um diesen Wert schwanken, bleiben die eventuell zu erwartenden Abweichungen aller Wahrscheinlichkeit nach innerhalb der Meßfehler. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß eine Korrektur entsprechend den Zahlen der Quanten/Flächeneinheit j praktisch kaum durchführbar ist, wegen der verschiedenen guten Abbildung des Lampenbogens infolge der chromatischen Aberration der Linsen. Die beste Abbildung des Lampenbogens erfolgte für $\lambda = 405$ m μ . Hier war auch die absolute Intensität am geringsten. Bei $\lambda = 365$ m μ und $\lambda = 436$ m μ waren die Intensitäten um einen Faktor von etwa 3 größer. Tatsächlich unterschieden sich jedoch die Werte von j um einen kleineren Faktor infolge der weniger guten Abbildung.

⁵⁾ E. Mollwo, Reichsber. f. Physik, 1, 1 (1944).

2. Das Maximum des Erregungsspektrum

Die starke Erregbarkeit im Bereich der Grundgitterabsorptionskante und im anschließenden Teil des Absorptionsausläufers darf sicher auf eine Einstrahlung direkt in die Aktivatoren zurückgeführt werden. Es handelt sich bei der Aufnahme dieses Erregungsspektrums, soweit es gemessen wurde, stets noch um eine „Stockessche Anregung“, d. h. die Wellenlänge des anregenden Lichtes ist kleiner als die Wellenlänge der Emissionsbande. Ob die Quantenausbeute bei Anregung im kurzwelligen Teil der Emissionsbande noch einmal ansteigt, läßt sich aus den vorhandenen Messungen nicht ersehen, ist aber nach dem großen experimentellen Material auf dem Gebiet der Lumineszenz nicht zu erwarten. Den Wawilowschen Thesen (s. z. B.³⁾) zufolge ist ebenfalls anzunehmen, daß die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lichtes innerhalb des Spektralbereiches der Emissionsbande nach längeren Wellenlängen zu rasch abfällt.

Bei einer Deutung dieses Ergebnisses im Bändermodell muß man zumindest zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen: 1. Beim Absorptionsakt gelangt ein Leuchtelektron eines Aktivators in einen im Leitfähigkeitsband höher gelegenen Term infolge einer größeren Übergangswahrscheinlichkeit dorthin. Vom unteren Band des *L*-Bandes rekombiniert das Elektron unter Emission in den Aktivatorgrundterm. Die Energieabgabe im *L*-Band bis zur Erreichung des unteren Bandes erfolgt strahlungslos.

2. Eine zweite, wohl plausiblere Möglichkeit der Deutung ergibt sich, wenn man annimmt, daß die Emission bei einem Übergang von einem Anregungsterm des Aktivators unterhalb des *L*-Bandes in den Grundterm vorstatten geht. Das wäre ein Anregungsterm, wie er auch bei der Theorie der Wärmebarriere auftritt. Die Anregung selbst könnte dann in einem Elektronenübergang in den unteren Randbereich des *L*-Bandes führen.

B. Die innere Quantenausbeute

In der vorangegangenen Arbeit¹⁾ über die Quantenausbeute von CdS-Kristallen war versucht worden, die Ausstrahlungsdiagramme mit Hilfe eines geometrisch idealisierten Kristalls (quaderförmig) zu deuten. Stärkere Abweichungen konnten durch rauhe und riefige Oberflächen erklärt werden. Diese Beeinflussungen durch die Kristallflächen traten besonders bei den Kristallen (24) und (25) in Erscheinung, die (äußere) Ausbeuten von 0,5 bis 0,6 bei tiefer Temperatur aufwiesen. Am geometrisch idealen Kristall müßte die äußere Ausbeute kleiner als 0,3 sein, selbst bei einer inneren Ausbeute von 1. Wegen einer geringen Absorption im Spektralbereich der Emission und der Totalreflexionen im Kristall ist es sehr wahrscheinlich, daß die innere Quantenausbeute der Kristalle (24) und (25) dem Wert 1 bei tiefer Temperatur ziemlich nahekommmt.

Andererseits ist bei Zimmertemperatur und bei einer Anregung direkt in die Aktivatoren ein hohes Erregungsmaximum gefunden worden (Kristall 2, Abb. 3) mit einer 7- bis 8mal höheren Ausbeute als bei der Anregung zwischen 365 und 436 $m\mu$. Die äußere Quantenausbeute erreichte auch in diesem Fall einen Wert über 0,4, so daß bei dem nur wenig geriefeten Kristall Nr. (2) die innere Ausbeute noch wesentlich höher liegt. (Das geht natürlich nur bei der Anwendung einer hinreichend kleinen Anregungsdichte.) Die Absorption

ist bei diesem Kristall im Emissionsbereich sehr gering. Es wäre noch zu bemerken, daß nach Messungen von Peyrou⁶⁾ an ZnS und (Zn, Cd)S ein Abfall der Ausbeute bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist, wenn innerhalb des Absorptionsausläufergebietes angeregt wird.

Zur genaueren Abschätzung der inneren Quantenausbeute wären Aufnahmen der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute bei verschiedenen Wellenlängen — bis zu genügend tiefen Temperaturen — sehr wertvoll. Auch eine Bestimmung der äußeren Ausbeute mit und ohne Eintauchen in eine Immersionsflüssigkeit würde zur Klärung beitragen.

Zusammenfassung

Bei allen Kristallen war die Quantenausbeute der Lumineszenz bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Wellenlänge des anregenden Lichtes zwischen $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ nahezu konstant und fiel bis $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ teilweise nach Durchlaufen eines Maximums ab. Bei einem besonders ausführlich untersuchten Cu-aktivierten Kristall zeigte sich ein hohes Erregungsmaximum bei etwa $530 \text{ m}\mu$.

Der Reflexionsgrad steigt mit zunehmender Wellenlänge bis in die Nähe der Absorptionskante zu einem Maximum an infolge der anomalen Dispersion und Absorption des Kristalls. Nach einem kurzen Abfall innerhalb der Absorptionskante folgt ein erneuter Anstieg auf einen fast konstanten Wert. Dieser ist bestimmt durch die Reflexion des Lichtes an der Rückfläche des Kristalls, nachdem die Durchlässigkeit genügend groß geworden ist.

Aus den Messungen von Reflexions- und Durchlässigkeitsgrad wurde eine Absorptionskonstante errechnet, die innerhalb der Absorptionskante allgemein für alle Kristalle auf einen konstanten Wert absinkt. Dieser Wert schwankt von Kristall zu Kristall je nach seiner störenden Färbung zwischen 0 und Werten größer als 2 mm^{-1} .

Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurden Werte der (äußeren) Quantenausbeute für die grüne Emission bis annähernd 0,2, für die rote Emission unter gleichen Bedingungen bis 0,4 gefunden, so daß die gemessene Gesamtausbeute maximal etwa 0,6 betrug. Im Temperaturbereich von 20° bis 110° C fiel die gemessene Ausbeute für die rote Fluoreszenz linear ab. Die halbe Quantenausbeute wurde bei etwa 76° C erreicht, der zehnte Teil bei etwa 125° C .

Die Untersuchungen wurden in II. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Herrn Prof. Dr. R. Rompe danke ich für sein stetes Interesse an der Arbeit.

⁶⁾ Ch. Peyrou, Ann. de Phys. 3, 469 (1948).

Weissenau (Kr. Ravensburg), Max-Planck-Institut für Physik der Stratosphäre.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1956.

Optische und elektrische Messungen an Caesium—Antimon-Schichten verschiedener Zusammensetzung

Von G. Wallis

Mit 12 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über Messungen der optischen Absorption und der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Caesium—Antimon-Schichten verschiedener Zusammensetzung berichtet. Die Absorptionsmessungen werden auf das außerhalb des lichtelektrischen Empfindlichkeitsbereichs liegende ultrarote Spektralgebiet ausgedehnt, um die Ausläuferabsorption zu untersuchen. Die sich aus den Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen an Schichten verschiedener Zusammensetzung ergebenden Aktivierungsenergien werden diskutiert. Die Absorption reiner Antimon- und Caesium-Schichten wird im Bereich von 400—1800 $m\mu$ gemessen.

1. Einleitung

Die zuerst von Görlich¹⁾ hergestellten und untersuchten Caesium—Antimon-Schichten gehören ihrer chemischen Zusammensetzung nach zur Gruppe der I-V-Verbindungen. Ihre Stellung innerhalb der intermetallischen Verbindungen hinsichtlich der Zintl-Grenze²⁾ (Grenze zwischen den metallischen Verbindungen mit Legierungscharakter und den salzartigen Verbindungen stöchiometrischer Zusammensetzung) wurde zuerst von Klemm³⁾ ⁴⁾ untersucht, die Verbindungen in kompakter Form hergestellt und ihre Gitterstruktur bestimmt. Auf Grund von thermischen Analysen wurde das Zustandsdiagramm des Systems Cs—Sb aufgestellt. Die Untersuchungen zeigen, daß sich in der Reihe der nachgewiesenen Verbindungen CsSb und Cs₃Sb durch Temperaturmaxima in der Liquidus-Kurve, einfache Gitter (kubisch) und große Bildungsgeschwindigkeiten auszeichnen.

Andererseits liegen an dünnen Caesium—Antimon-Photokathoden eine Reihe von Meßergebnissen über die elektrischen, optischen und photoelektrischen Eigenschaften vor. Chemische Analysen dieser Schichten ergeben vorwiegend Werte in der Nähe von 25 Atom-% Sb, entsprechend der Brutto-

¹⁾ P. Görlich, Z. Physik **101**, 335 (1936); Z. techn. Physik **18**, 460 (1937); Z. Physik **109**, 374 (1938).

²⁾ F. Laves, Naturwiss. **29**, 241 (1938).

³⁾ W. Klemm, Angew. Chem. **66**, 148 (1954).

⁴⁾ W. Klemm, Eröffnungs- und Vortragsstagung d. Chem. Ges. i. d. DDR, Berlin 1954.

zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{Sb}^{5-8)}$). Da die Genauigkeit der Analysen gering ist, lassen sich aus ihnen keine Schlüsse über die stöchiometrische Unschärfe der Cs_3Sb -Verbindung ziehen. Die optischen Absorptionsmessungen^{10) 11)} an solchen Schichten ergeben gute Übereinstimmung in der Lage der Absorptionskante. Im Gebiet der Ausläuferabsorption liegen unseres Wissens nur Durchlässigkeitsmessungen von Borsjak¹²⁾ vor, die in der vorliegenden Arbeit durch Absorptionsmessungen an Keilschichten im Wellenlängenbereich 400–1800 m μ ergänzt wurden. Leitfähigkeits-Temperatur-Messungen an diesen Schichten ergeben unterschiedliche Werte für die aus

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta E/2kT} \quad (1)$$

ermittelten Aktivierungsenergien ΔE (Tabelle 1). Messungen des Halleffekts^{13) 14) 15)}, der magnetischen Widerstandsänderung¹⁶⁾ und der Thermokraft¹⁷⁾ zeigen, daß die Störstellendichte dieser Schichten bei dem in der Kathodenherstellung benutzten, weiter unten beschriebenen Herstellungsverfahren etwa 10^{20} cm^{-3} beträgt. An Caesium–Antimon-Schichten anderer Zusammensetzung als Cs_3Sb ist bisher unseres Wissens weder das Absorptionsspektrum noch die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gemessen. In dieser Arbeit wird über derartige Messungen berichtet.

Tabelle 1
Aktivierungsenergien von Cs_3Sb -Schichten (in eV)

	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4
Lukjanow u. Masower ⁵⁾	—	—	—	0,67
Morgulis u. Djatlowitzkaja ¹⁸⁾	—	0,28	—	0,8
Shuse, Motschan u. Rywkin ¹⁴⁾	—	0,21	—	0,7
Schaetti u. Baumgartner ^{19) 20)}	a) 0,05; 0,13 b) 0,13; 0,15	0,23; 0,29	—	—
Sakata ^{17) 21) 13)}	—	—	0,41; 0,56 0,40; 0,6	—
Suhrmann u. Kangro ²²⁾	0,16	—	0,56	—

⁵⁾ S. J. Lukjanow, T. S. Masower, JTF 9, 808 (1939).

⁶⁾ N. S. Saizew, JTF 9, 661 (1939).

⁷⁾ A. Sommer, Proc. Phys. Soc. 55, 145 (1943).

⁸⁾ H. Miyazawa, K. Noga, S. Chikazumi, A. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jap. 8, 169 (1953).

⁹⁾ Die Gitterstruktur dieser Schichten ist offenbar noch nicht bestimmt worden²³⁾.

¹⁰⁾ J. A. Burton, Physic. Rev. 72, 231 (1947), s. a. V. A. Zworykin und E. G. Ramberg, Photoelectricity and its application, New York 1950.

¹¹⁾ N. D. Morgulis, F. G. Borsjak, B. T. Djatlowitzkaja, IAN SSSR 12, 126 (1948).

¹²⁾ P. G. Borsjak, JTF 20, 923 (1950).

¹³⁾ P. G. Borsjak, Fis. zap. AN SSSR 9, 173 (1941).

¹⁴⁾ W. P. Shuse, I. W. Motschan, S. M. Rywkin, JTF 18, 1494 (1948).

¹⁵⁾ T. Sakata, J. Phys. Soc. Jap. 8, 793 (1953).

¹⁶⁾ T. Sakata, S. Munesue, J. Phys. Soc. Jap. 9, 141 (1954).

¹⁷⁾ T. Sakata, J. Phys. Soc. Jap. 8, 125 u. 272 (1953).

¹⁸⁾ N. D. Morgulis, B. T. Djatlowitzkaja, IAN SSSR 12, 126 (1948).

¹⁹⁾ ΔE -Werte nicht explizit angegeben, sondern aus den Meßkurven berechnet.

²⁰⁾ N. Schaetti, W. Baumgartner, Helv. phys. Acta 24, 614 (1951).

²¹⁾ T. Sakata, J. Phys. Soc. Jap. 8, 723 (1953).

²²⁾ R. Suhrmann, Cl. Kangro, Naturwiss. 40, 137 (1953).

²³⁾ I. A. Frimer, IAN SSSR 63, 245 (1948).

2. Herstellung der Schichten und Versuchsgeläße

Wie bei der üblichen Herstellung dünner Photokathoden haben wir eine Antimonschicht bei einer bestimmten Temperatur einer Caesiumatmosphäre ausgesetzt, so daß sich nacheinander Caesium—Antimon-Schichten verschiedener Zusammensetzung bildeten. Für die bei dieser „Formierung“ entstehende Schichtstruktur ist offenbar nicht allein die Zusammensetzung (Atomprozent Cs), sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Verbindungen im Verhältnis zur Formierungsgeschwindigkeit von Bedeutung. Außerdem sind sicher die Existenzbereiche der einzelnen Verbindungen bei den im Vakuum hergestellten und untersuchten dünnen Caesium—Antimon-Schichten wesentlich verschieden von denen beim kompakten unter Schutzgas hergestellten Material (beispielsweise beträgt für kompaktes Cs_3Sb die Schmelztemperatur $T_s = 730^\circ\text{C}$ ²⁴⁾, während sich Cs_3Sb -Kathoden in Vakuumzellen bereits bei Temperaturen unter 200°C zersetzen).

Formiert haben wir in der Weise, daß die gesamte Zelle einschließlich der geöffneten Caesiumampulle einer konstanten Temperatur zwischen 120 und 150° ausgesetzt wurde. Unter diesen Bedingungen ergab sich eine Formierungsgeschwindigkeit, bei der in etwa 1 bis 2 Stunden der Zustand der ausformierten Kathode erreicht wurde. Ein systematischer Zusammenhang zwischen Formiertemperatur und den Eigenschaften der Caesium—Antimon-Schichten konnte nicht beobachtet werden.

Für die optischen Messungen an Keilschichten haben wir eine einfache Zylinderzelle benutzt. Die Keilform der Schicht wurde in üblicher Weise¹¹⁾ dadurch erzeugt, daß sich die zu verdampfende Antimonperle an dem einen Ende der Zylinderachse befand. Die gleichzeitige Untersuchung der optischen Absorption und der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde durch die in Abb. 1 dargestellte Zellenform²⁰⁾ ermöglicht. Die aufgeschmolzenen geschliffenen Planscheiben —1— und —2— gestatten optische Absorptionsmessungen. Mit Hilfe einer Abdeckschablone —3— und eines Schiebeofens —4— können auf die von außen kühlbare und heizbare Planscheibe —2— Metall-elektroden aufgebracht werden. Nach 6- bis 8stündigem Ausheizen bei Temperaturen von 260 bis 340°C und Auspumpen auf ein mit Ionisationsmanometern gemessenes Vakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ Torr²⁵⁾ wurde das Antimon mit Hilfe eines magnetisch zu betätigenden Schiebeofens aus Nickelwendeln aufgedampft²⁶⁾, und zwar bei einem Abstand von 10 bis 30 mm zwischen Wendel und Auffänger, sowie Bedampfungsraten von 10^{-2} bis 10^{-1} mg/min.

Zur Herstellung der Keilschichten wurden gewogene Antimonmengen restlos verdampft; für die Widerstandszellen verwendeten wir Schichtdicken mit einer Durchlässigkeit von 10 – 50% in weißem Licht (die normalen technischen Durchsichtskathoden sind etwas dünner). Wir benutzten eine als Schmelzpunktnormal dienende Antimonprobe, deren Reinheitsgrad spektral-analytisch untersucht wurde (Tabelle 2). Das Caesium wurde durch Reduktion von Caesiumbichromat mit Zirkon gewonnen und in eine Reihe

²⁴⁾ W. Klemm, private Mitteilung.

²⁵⁾ Für den Aufbau des Pumpstandes und technologische Hilfeleistungen danken wir Herrn G. Appelt.

²⁶⁾ Die Wendel wurde mit einem Hochfrequenzsender (1500 kHz) geheizt. Zu diesem Zweck endeten die Heizdrähte des Ofens in einer dreifachen Spirale —5—. Die Heizleistung betrug in der Verdampfungswendel 35 Watt.

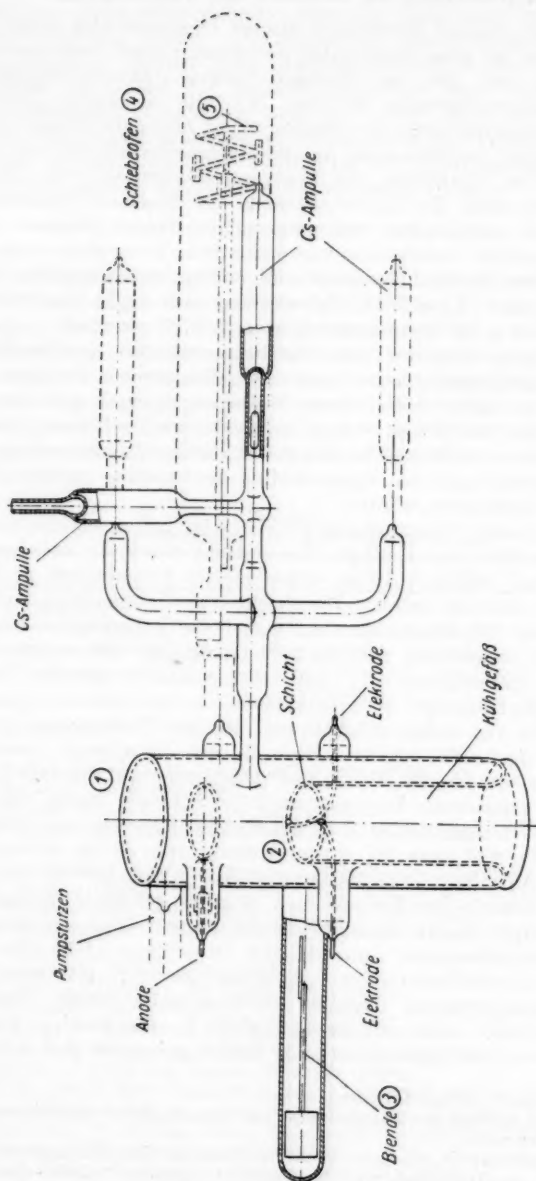


Abb. 1. Kühlzelle

einzel zu öffnender und abzuziehender Ampullen umdestilliert. Zur optischen Anregung haben wir eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200 bzw. eine Wolframlampe (150 Watt) benutzt. Zur Lichtzerlegung diente ein Spiegel-Doppelmonochromator nach Neubauer, als Strahlungsempfänger ein Vakuumthermoelement nach Haase bzw. eine Cs_3Sb -Photozelle mit Meßverstärker. Der Formierzustand der Schichten wurde an Hand des Widerstandes⁸⁾ und des äußeren Photostromes bestimmt.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Optische Messungen

Um zu entscheiden, ob das Durchlässigkeitsminimum der Cs_3Sb -Schichten bei etwa $1800 \text{ m}\mu$ (Borsjak¹²⁾) auf eine Ausläuferabsorption zurückzuführen ist, wurde die Durchlässigkeit von Schichten verschiedener Dicke (d. h. die

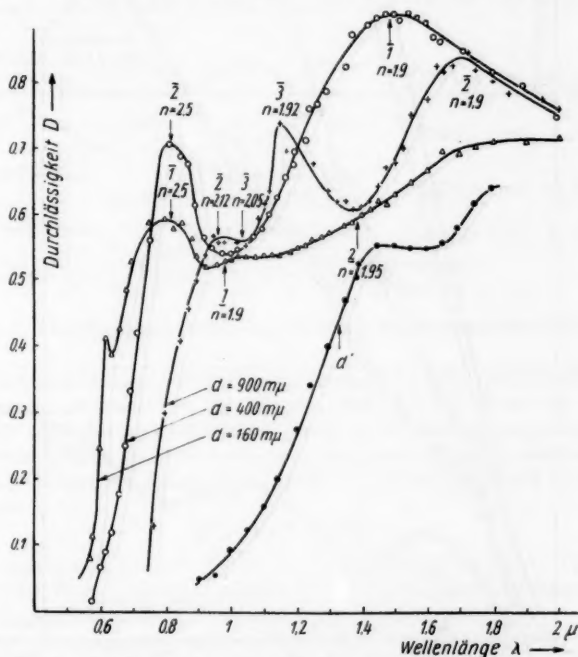


Abb. 2. Durchlässigkeit D von Cs_3Sb -Schichten verschiedener Dicke d

Durchlässigkeit an verschiedenen Stellen der Keilschicht) gemessen. Die Ergebnisse (Abb. 2) zeigen die bekannte Verschiebung der Absorptionskante mit zunehmender Schichtdicke nach langen Wellenlängen (die Dicke d' in Abb. 2 konnte nicht mehr bestimmt werden), im Ultraroten die Interferenzmaxima und -minima. Um den wahren Verlauf der optischen Konstanten zu bestimmen, wurden Durchlässigkeit und Reflexion an keilförmigen Schichten ge-

messen und aus der Lage x_i des i ten Interferenzextremums und dem Abstand $x_i - x_k$ zweier benachbarter Extrema der Brechungsindex n , der Absorptionskoeffizient k und die Schichtdicke $d(x)$ bestimmt¹¹⁾ (x ist der Abstand vom

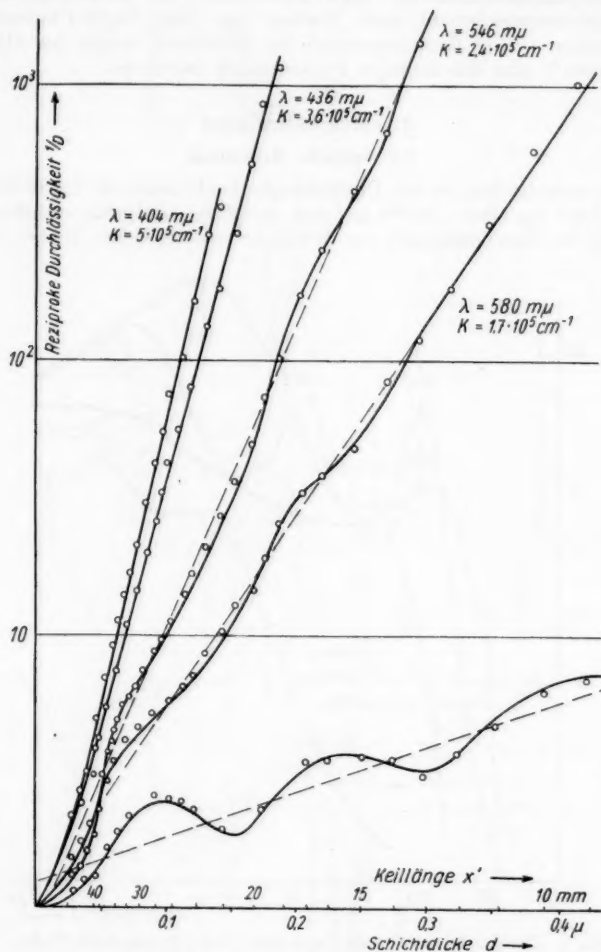


Abb. 3. Rezipr. Durchlässigkeit einer Cs_3Sb -Schicht als Funktion der Schichtdicke d

dicken Ende des Keiles in Richtung abnehmender Dicke). Die Ordnung der Interferenzen kann man indizieren, wenn man Durchlässigkeit und Reflexion als Funktion der Schichtdicke mißt (Abb. 3 und 4). Diese Kurven gestatten, gleichzeitig den Gültigkeitsbereich der aus den bekannten allgemeinen For-

meln²⁷⁾ leicht abzuleitenden Näherungsformeln

$$1/D = A + B \cos n\gamma \quad \gamma = 4\pi d/\lambda \quad (2a)$$

$$1/D = A e^{\gamma k} \quad k = 4\pi k/\lambda \quad (2b)$$

$$1/D = A e^{\gamma k} + B \cos n\gamma \quad \gamma k = k \cdot d \quad (2c)$$

d = Schichtdicke

abzuschätzen. Die erreichte Genauigkeit zeigt die Dickenkurve (Abb. 5), die im Ultraroten mit Hilfe von Gl. (2a), im Blauen von Gl. (2b) berechnet wurde.

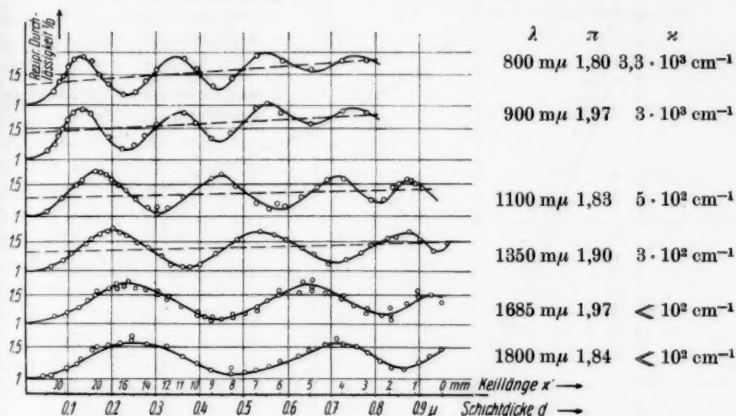


Abb. 4. Durchlässigkeit D einer Cs_3Sb -Schicht als Funktion der Dicke d

Im Sichtbaren stimmt der gemessene Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit den Literaturwerten^{10) 11)} gut überein (Abb. 6). Die Werte für den Brechungsindex schließen sich ebenfalls gut an die im Sichtbaren gemessenen¹¹⁾ Werte an und bleiben im Ultraroten etwa konstant auf einem mittleren Wert von 1,9. Die Absorptionskonstante K (Abb. 7) läßt sich zwischen 1,7 und 3 eV in der Form

$$K = a(h\nu - \Delta E)^\alpha \quad (3)$$

darstellen, mit $a = 4,19 \cdot 10^5$, $\Delta E = 1,6 \text{ eV}$, $\alpha = 1,4$, K in cm^{-1} . Theoretisch sollte für α der Wert 3 erwartet werden (unter der Annahme konstanter Übergangswahrscheinlichkeiten und parabolischer Termdichte)²⁸⁾.

An diese Grundgitterabsorption³⁰⁾ schließt sich ein weit ins Ultrarot reichender Ausläufer, der bis zu Werten von $K \sim 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ bei $h\nu \sim 1 \text{ eV}$ verfolgt werden konnte. Messungen kleinerer Absorptionskonstanten, wie sie gerade zur Diskussion der Störstellenniveaus im Zusammenhang mit den

²⁷⁾ S. Methfessel, Dünne Schichten, Halle 1953.

²⁸⁾ Wie es bei Messungen an PbS für $K > 200 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt wurde²⁹⁾.

²⁹⁾ A. F. Gibson, Proc. phys. Soc. (B) **65**, 378 (1952).

³⁰⁾ Inwiefern sich dieser Abfall der Absorptionskonstanten der Kante der Grundgitterabsorption zuzuordnen und diese sich von der Ausläuferabsorption trennen läßt, wird in der Diskussion behandelt.

Leitfähigkeits-Temperaturmessungen und den daraus bestimmten Aktivierungsenergien interessant wären, sind erst möglich, wenn es gelingt, homogene Cs_3Sb -Schichten größerer Dicke herzustellen.

Absorptionsmessungen an Caesium-Antimon-Schichten geringeren Caesiumgehaltes als dem von Cs_3Sb -Schichten waren schwierig, da es nicht gelang, sie als homogene Keilschichten herzustellen. Während die Schicht am dicken

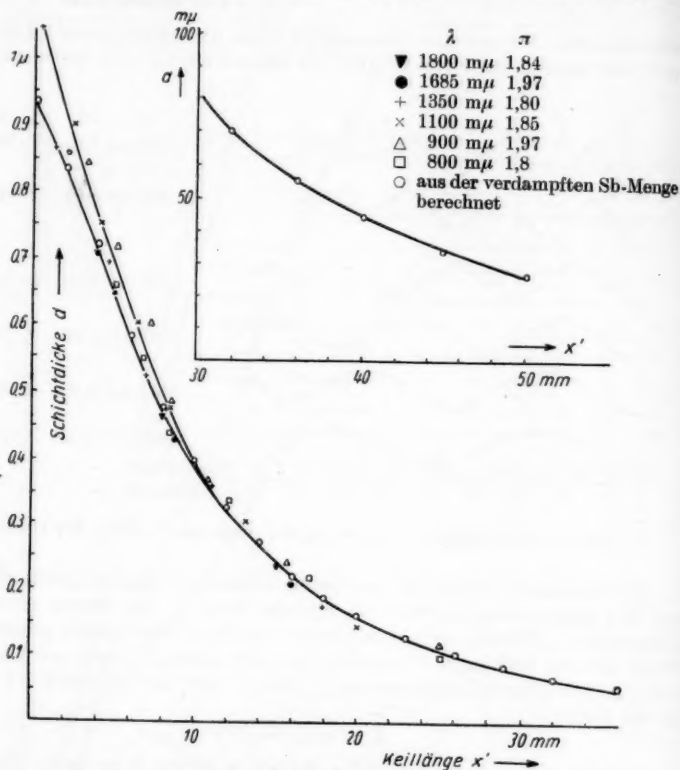


Abb. 5. Dicke d der Keilschicht als Funktion des Abstandes x vom dicken Ende des Keils

Ende des Keiles noch die gelbliche Färbung⁷⁾ der Kathoden im ersten Leitwertminimum zeigte, bei dem vermutlich⁸⁾ die Bruttozusammensetzung CsSb vorliegt, nahm die Schicht am dünnen Ende des Keiles schon die dunkelrote Färbung der ausformierten Kathode an. Die Absorptionsmessungen wurden daher nur an ebenen Schichten ausgeführt, deren Dicke aus der Absorption der Antimonschicht bestimmt wurde.

Die älteren, nur auf den sichtbaren Spektralbereich beschränkten Absorptionsmessungen an Antimon³¹⁾ wurden geprüft und bis zur Wellenlänge

³¹⁾ P. Drude, Wied. Ann. **39**, 481 (1890).

Akti-
thomo-
cium-
g, sie
icken

von 2μ ergänzt. Die aus Messungen an fünf Schichten ermittelte Absorptionskurve (Abb. 7) ist im Sichtbaren in Übereinstimmung mit den Literaturwerten nahezu konstant und fällt im Ultraroten etwas ab. Im Gegensatz zu den hier untersuchten metallischen Antimonschichten müßte bei den auf gekühlten Trägern herzustellenden halbleitenden Antimonschichten die Absorption im Ultraroten ansteigen, entsprechend der bei Wellenlängen über 4μ stark zunehmenden photoelektrischen Empfindlichkeit³²⁾.

nge

Absorptionsmessungen an Caesium-Schichten (Abb. 7) ergaben eine monotone Zunahme der Absorptionskonstanten im Bereich von 400 bis 2000 $m\mu$ etwa um den Faktor 2 und stimmen mit den Literaturwerten im Sichtbaren³³⁾³⁴⁾ befriedigend überein. Die Zunahme der Absorption im Ultraroten ist offenbar auf Elektronenübergänge im Band zurückzuführen, da der Beitrag durch die Anregung von Band-Band-Übergängen bei diesen Wellenlängen schon vernachlässigbar ist. Theoretisch³⁵⁾ sollte die langwellige Grenze für diese Band-Band-Übergänge bei $1,2\mu$ liegen. Experimentell sind nur Angaben über die langwellige Grenze der Photoemission dünner Caesiumschichten vorhanden. Sie streuen stark ($630\mu\mu$ ³⁶⁾, $900\mu\mu$ ³⁷⁾ und $1,7\mu$ ³⁸⁾) und zeigen, daß die Absorption dieser Schichten ebenfalls von einigen strukturbedingten Faktoren abhängen kann.

Da Absorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Dauer der Caesium-einwirkung bei einer festen Wellenlänge³⁹⁾ keinen ausreichenden Einblick in die Veränderung der Absorptionskurve geben können, haben wir die For-

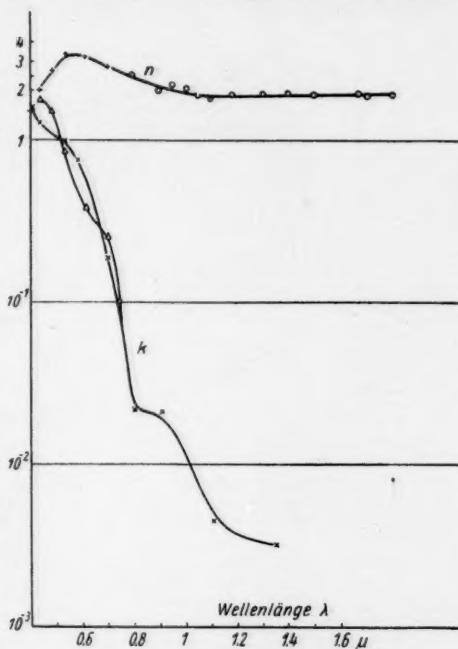


Abb. 6. Optische Konstanten von Cs, Sb.
+ Δ nach Morgulis, Borsjak und Djalowitsch-
kaja¹¹⁾, O \times eigene Messungen

³²⁾ T. S. Moss, Photoconductivity in the elements, London 1952, S. 177 und 18.

³³⁾ T. B. Nathanson, Physic. Rev. **25**, 75 (1925).

³⁴⁾ H. E. Ives, H. B. Briggs, JOSA **26**, 238 (1936); **27**, 181, 395 (1937).

³⁵⁾ P. N. Butcher, Proc. physic. Soc. **64** (A), 765 (1951).

³⁶⁾ H. Rukop, W. Schottky, R. Suhrmann, Die Physik in regelm. Ber. **3**, 136 (1935).

³⁷⁾ R. Schulze, Z. Physik **92**, 228 (1934).

³⁸⁾ M. Knoll, F. Ollendorff, R. Rompe, Gasentladungstabellen, Berlin 1935.

³⁹⁾ M. I. Menschikow, JTF **17**, 579 (1947).

mierung an mehreren Stellen abgebrochen und das Durchlässigkeitspektrum der Schichten gemessen (Abb. 8). Zusammen mit der aus der Absorption der Antimonschicht berechneten Schichtdicke ergab sich daraus der spektrale

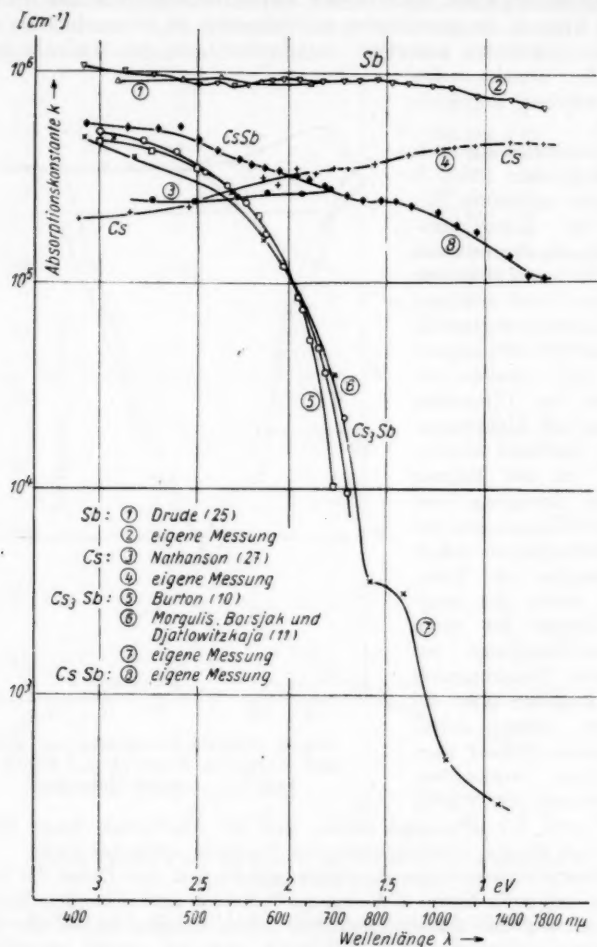


Abb. 7. Absorptionskonstanten

Verlauf der Absorptionskonstanten. Neben den optischen Untersuchungen wurden an den gleichen Schichten Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Zu Anfang der Formierung fällt der Leitwert zunächst um mehrere Zehnerpotenzen. Bricht man die Formierung auf diesem abfallenden Teil des Leitwert-Formierdiagramms vor dem ersten Minimum ab und nimmt das Durch-

lässigkeitsspektrum dieser Schichten auf (Abb. 8), so unterscheidet es sich in dem untersuchten Wellenlängenbereich von 400–1800 $\mu\mu$ nur unwesentlich von dem der reinen Antimonschicht. Die mit der Änderung der Leitfähigkeit verbundene Änderung der Absorption ist offenbar im fernerem Ultrarot zu suchen.

Erst beim Erreichen des ersten Leitwertminimums (d. h. nach⁴⁰⁾ bei der Bruttozusammensetzung CsSb tritt der bekannte Farbumschlag ein, und die Durchlässigkeit nimmt im Roten und Ultraroten stark zu. Der aus der Durchlässigkeitskurve berechnete Verlauf der Absorptionskonstanten (Abb. 7) enthält eine gewisse Unsicherheit infolge der Ungenauigkeit der Schichtdickenbestimmung aus der Dicke der Antimonschicht und dem nur grob zu bestimmenden Quelfaktor¹¹⁾. Die Benutzung der vereinfachten Formel (2b) erscheint jedoch gerechtfertigt, da die Absorptionskonstante über 10^5 cm^{-1} bleibt. Der auf diese Weise erhaltene Verlauf zeigt einen nur flachen Abfall, der sich über das gesamte untersuchte Wellenlängengebiet erstreckt. Eine ausgeprägte Absorptionskante war bei keiner der untersuchten Schichten zu finden.

3.2 Leitfähigkeitsmessungen

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Caesium-Antimon-Schichten ist, ähnlich wie schon bei Wismut-Caesium-Schichten beobachtet⁴⁰⁾, von der Vorgeschichte abhängig (s. Abb. 9, wo ein zunächst gemessenes Leitfähigkeitsminimum durch Tempern der Schicht zum Verschwinden gebracht werden konnte). Eine Wiederholung der Messung verändert mitunter den Anstieg der Halbleitergeraden im $(\log \sigma / T)$ -Diagramm. Die berechneten Aktivierungsenergien hängen daher offenbar noch von Faktoren ab, die nicht allein durch die Anregungsbedingungen der Ladungsträger bedingt sind.

Dies wird auch aus den Diagrammen (Abb. 10 und 11) deutlich, in denen auf der Abszisse die Aktivierungsenergie ΔE , auf der Ordinate $\log \sigma_{290}$ (σ_{290} = Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur) aufgetragen ist. Ein Punkt in diesem

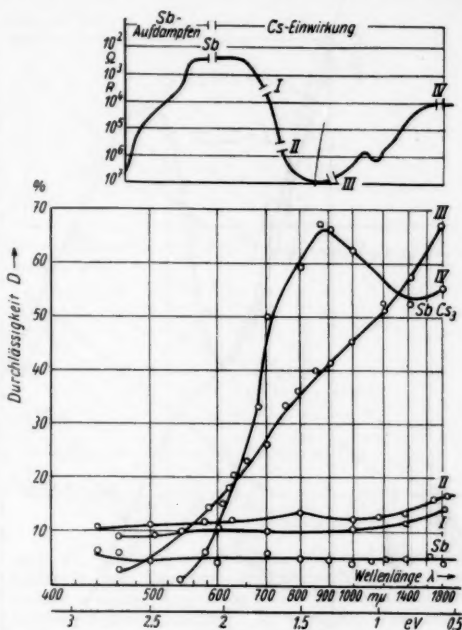


Abb. 8. Widerstand und spektrale Verteilung der optischen Durchlässigkeit einer Sb-Ca-Schicht als Funktion des Formierzustandes

⁴⁰⁾ G. Wallis, Arbeitstagung Festkörperphys. Dresden 1954, Berlin 1935. S. 149.

Diagramm bestimmt jeweils eine der gemessenen Geraden durch ihren Anstieg und ihren Schnittpunkt mit der σ -Achse bei Zimmertemperatur. Der Parameter $s = \log N_s + 2 \log b$ der eingezeichneten Geraden gibt die Werte-

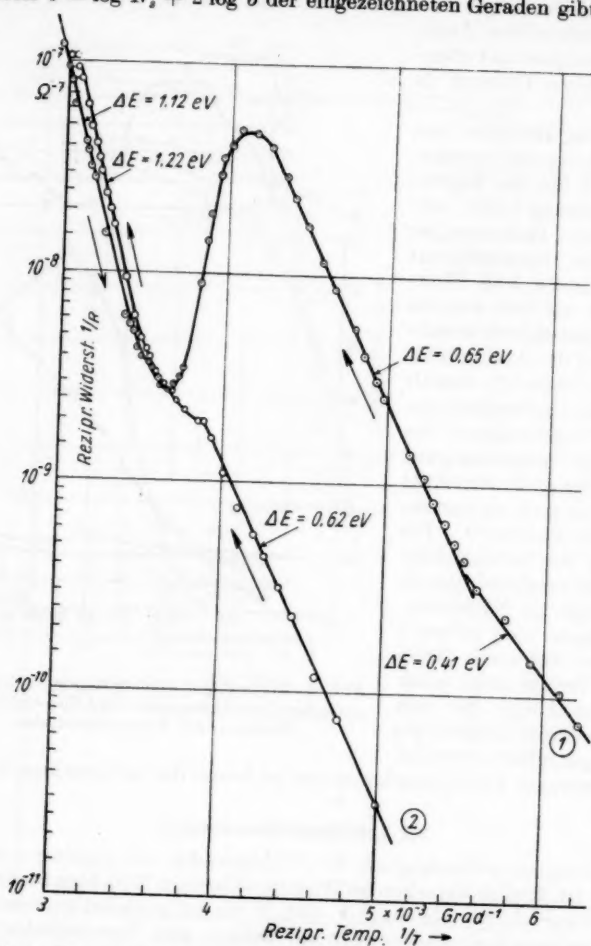


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer Cs_3Sb -Schicht

paare der Störstellenkonzentration N_s und der Beweglichkeit b an, welche notwendig sind, um die Leitfähigkeit $\sigma = e \cdot n \cdot b$ nach der Beziehung

$$n = \sqrt{N_0 N_s} e^{-\Delta E/2kT} \quad (4)$$

für die Trägerkonzentration n darstellen zu können ($N_0 = 2 (2 m_0 \cdot k T / h^2)^{1/2}$). Die stark ausgezogene Gerade gibt Leitfähigkeit und Bandabstand bei Eigenleitung an.

ren An-
ur. Der
Werte-

Diese Diagramme zeigen, daß die bei höheren Temperaturen gemessenen Aktivierungsenergien zu Absolutwerten der Leitfähigkeit gehören, welche man bei plausiblen Werten für die Störstellendichte ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) nur mit großen effektiven Massen oder zu großen Beweglichkeiten (bis zu $10^6 \text{ cm}^2/\text{V sec}$)⁴¹⁾ erklären kann. Im Gegensatz hierzu führen bei III-V-Verbindungen die gemessenen Paare von ΔE -Werten und Absolutwerten der Leitfähigkeit und Halleffekt-messungen in guter Übereinstimmung miteinander zu Beweglichkeiten bis zu $10^5 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ ^{42), 43)}. Daß es sich andererseits bei den genannten Schwierigkeiten nicht um ein auf Caesium-Antimon-Schichten beschränktes Problem handelt, zeigt ein Vergleich mit Messungen an einer Reihe anderer Halbleiter (CdS ⁴⁴⁾, Se ⁴⁶⁾, CdTe und In_3Ti_3 ⁴⁷⁾). Zu den bekannten Schwierigkeiten bei der Deutung dieser Differenzen durch eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Störstellenkonzentration⁴⁵⁾ oder der

41) Während Messungen der magnetischen Widerstandsänderung¹⁶⁾ bei Cs_3Sb nur Werte bis zu $10^3 \text{ cm}^2/\text{V sec}$ ergeben.

42) H. Welker, *Physica* **20**, 893 (1954).

43) R. G. Breckenridge, R. F. Blunt, W. R. Hosler, H. P. R. Frederikse, S. H. Becker, W. Oshinski, *Physica* **20**, 1073 (1954) dort weitere Literaturangaben.

44) W. Muscheid, *Ann. Physik* (6) **13**, 305 (1953).

45) K. W. Böer, *Ann. Physik* (6) **10**, 32 (1953).

46) F. Eckart, *Ann. Physik* (6) **14**, 233 (1953).

47) J. Appel, *Z. Naturforschg.* **9a**, 265 (1954).

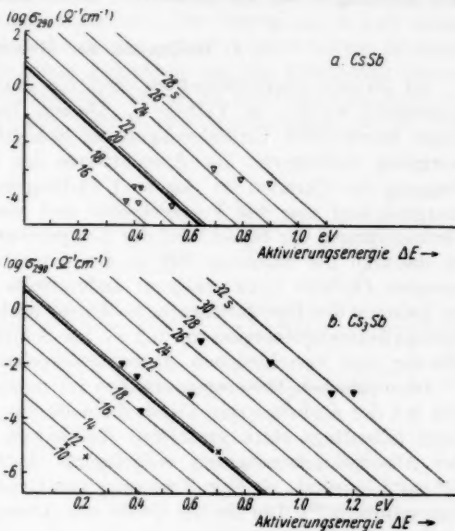


Abb. 10. Aktivierungsenergien ΔE und Leitfähigkeiten σ von Caesium-Antimon-Schichten. Parameter: $s = \log N_s + 2 \log b$ (N_s Störstellenkonzentration, b Beweglichkeit). ∇ , \blacktriangledown eigene Messungen, $+$ Suhrmann und Kangro²²⁾, \times Shuse, Motschan und Rywkin¹⁴⁾

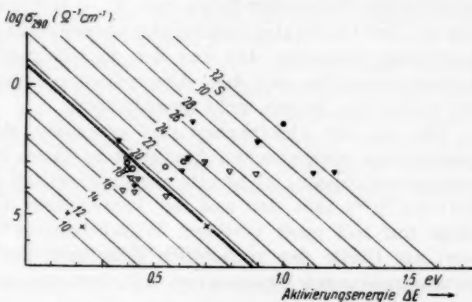


Abb. 11. Aktivierungsenergien ΔE und Leitfähigkeiten σ von Caesium-Antimon-Schichten. Parameter: $s = \log N_s + 2 \log b$ (N_s Störstellenkonzentration, b Beweglichkeit). ∇ CsSb und \blacktriangledown Cs_3Sb eigene Messungen, $+$ Cs_3Sb Suhrmann und Kangro²²⁾, \times Cs_3Sb Shuse, Motschan, Rywkin¹⁴⁾, \circ CsBi und \bullet Cs_3Bi eigene Messungen

Beweglichkeit⁴⁶⁾ treten bei unseren Schichten noch die Schwierigkeiten hinzu, die sich aus der ungenügenden Kenntnis der Schichtstruktur ergeben. Lediglich die Defektleitung der Schichten ist aus Halleffektmessungen¹⁴⁾ 15) und Messungen der Thermokraft¹⁷⁾ wiederholt bestätigt.

4. Diskussion der Meßergebnisse

An dünnen Cs₃Sb-Schichten sind die Halbleitereigenschaften mehrfach untersucht worden (s. Tabelle 1). Diesem Verhalten können sich die Einflüsse irreversibler Veränderungen der Schicht bei der Abkühlung bzw. Erwärmung überlagern. Die Absolutwerte der Leitfähigkeit und die aus der Neigung der Geraden im $(\log \sigma - 1/T)$ -Diagramm bestimmten Aktivierungsenergien sind von der Vorgeschichte und von den möglichen irreversiblen Veränderungen der Schicht bei der Temperaturänderung abhängig. Vielleicht ist dadurch die Streuung der in der Literatur angegebenen Aktivierungsenergien (Tabelle 1) zu erklären; andererseits wird dadurch ihre Diskussion im Rahmen des Energieschemas noch sehr problematisch. Bemerkenswert ist, daß Aktivierungsenergien um 0,5 eV bei Schichten verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Absorptionsspektrums auftreten (s. auch ⁴⁰⁾).

Die optischen Messungen ergaben im untersuchten Spektralbereich lediglich bei der ausformierten Cs₃Sb-Kathode das typische Absorptionsspektrum eines (allerdings stark gestörten) Halbleiters. Da der den steileren Abfall der Absorptionskonstanten vorgelagerte Ausläufer schon bei Werten von 10^4 cm^{-1} einsetzt, ist eine Trennung von Grundgitter- und Ausläuferabsorption schwierig⁴⁹⁾. Die für die Größe der Absorptionskonstanten von 10^4 cm^{-1} nach

$$K = \frac{e^2 f N_s}{m c \Delta\nu} = 10^{16} \cdot N_s \quad (5)$$

für $f = 1$ und $h \Delta\nu \approx 1 \text{ eV}$

(f Oszillatorstärke, $h \Delta\nu$ Breite der Absorptionsbande)

erforderliche Störstellendichte von $N_s = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ³³⁾ ist in Übereinstimmung mit den auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen zu erwartenden. Eine genaue Zuordnung zwischen den aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Aktivierungsenergien und dem Absorptionsspektrum läßt sich wegen der Breite des Ausläufers jedoch nicht durchführen.

Die aus den elektrischen und optischen Messungen an Cs₃Sb-Kathoden gewonnenen energetischen Abstände zu einem Bändermodell dieser Schichten zusammenzufassen, ist bereits verschiedentlich versucht worden (s. Abb. 12): Burton¹⁰⁾ 50) faßt den aus der langwelligen Grenze der Absorption (allerdings nur mit einer gewissen Willkürlichkeit⁵¹⁾) zu bestimmenden Energiewert als Breite der verbotenen Zone auf, die aus den Leitfähigkeits-Temperaturmessungen gewonnenen Aktivierungsenergien um 0,5 eV führt er auf

⁴⁶⁾ W. Schottky, Physikertagung Hamburg 1954.

⁴⁹⁾ Ähnliche Schwierigkeiten sind z. B. von den optischen Messungen an durch Kathodenzerstäubung hergestellten CdO-Schichten hoher Störstellendichte her bekannt³³⁾.

⁵⁰⁾ L. Apker, E. Taft, J. Dickey, JOSA **43**, 8 (1953).

⁵¹⁾ Bestimmt man die Breite der verbotenen Zone nicht aus einer Darstellung für K nach Gl. (3), sondern daraus, daß K einen bestimmten vorgegebenen Wert K_0 annimmt, so erhält man $\Delta E \approx 2 \text{ eV}$ für $K_0 = 10^6 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E \approx 1,7 \text{ eV}$ für $K_0 = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

einen Störterm zurück. Miyazawa⁵²⁾ nimmt eine Aufspaltung der $E(k)$ -Funktionen im Valenzband der $5p$ -Elektronen des Antimons an, welche ihm eine Unterscheidung zwischen der Breite der verbotenen Zone bei thermischer und optischer Anregung gestattet. Die Werte um $0,5\text{ eV}$ werden als Aktivierungsenergie der Eigenleitung angesehen, die Werte um $0,2\text{ eV}$ einem Störterm zugeordnet. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Modellen ist noch schwierig, zumal sich diese Schichten nur als Spaltzellen messen lassen. Die Einflüsse von Oberflächenleitfähigkeiten sind daher nicht zu vermeiden, und der Wert von $0,5\text{ eV}$ kann auch einer Aktivierungsenergie der Ober-

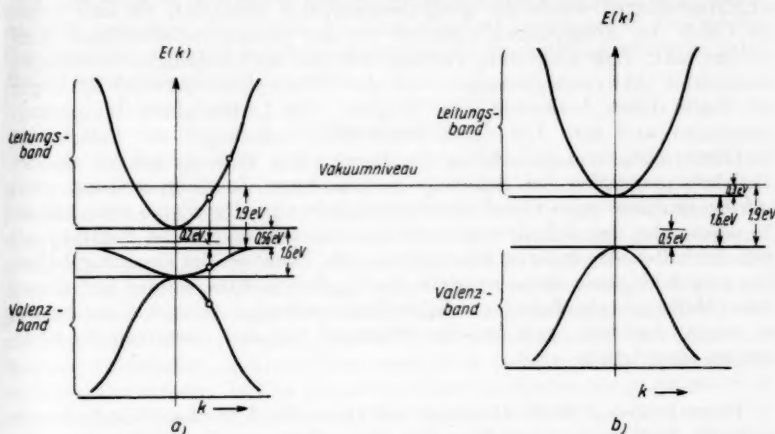


Abb. 12. Bändermodelle für Cs_3Sb . a) nach Miyazawa⁵²⁾, b) nach Burton¹⁰⁾ (s. a. Apker, Taft und Dickey⁵⁰⁾)

flächenleitfähigkeit zugeordnet werden. Die Annahme einer solchen Schichtung in der Zusammensetzung ist jedenfalls im Einklang mit dem Verhalten des äußeren Photoeffektes als Funktion des Caesiumgehaltes⁸⁾.

Der flache Abfall im Absorptionsspektrum der CsSb -Schichten könnte dann ebenfalls durch eine Überlagerung bei einer solchen Schichtung innerhalb der Kathode erklärt werden. Die Meßergebnisse sind jedoch noch nicht ausreichend, um dies endgültig entscheiden zu können, und zeigen, daß trotz der im Vergleich zu den $(\text{Ag})\text{-Cs}_2\text{O-Cs}$ -Kathoden sehr viel einfacheren Struktur auch bei den Caesium-Antimon-Kathoden einige Besonderheiten zu berücksichtigen sind.

5. Zusammenfassung

Den einleitenden Bemerkungen über die chemischen Untersuchungen des Systems Cs-Sb am kompakten Material^{3) 4)} haben wir einige Ergebnisse optischer und elektrischer Messungen an dünnen Caesium-Antimon-Schichten in verschiedenen Formierständen gegenübergestellt. Es wird über Absorptions- und Leitfähigkeitsmessungen an Caesium-Antimon-Schichten ver-

⁵²⁾ H. Miyazawa, J. Phys. Soc. Jap. 8, 169 (1953).

⁵³⁾ H. Dunstädter, Z. Physik 137, 383 (1954).

schiedener Zusammensetzung berichtet, für deren Erklärung unsere Kenntnisse über die Struktur dieser Schichten noch unvollständig sind. Die Vergleichsmöglichkeiten mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchungen am kompakten Material werden diskutiert. Während bei Schichten der Bruttozusammensetzung CsSb ein Absorptionsspektrum gemessen wurde, das man sich auch als Überlagerung bei einer Schichtung der Zusammensetzung innerhalb der Kathode zustande gekommen denken kann, ergab sich bei den Messungen an der ausformierten Cs₃Sb-Kathode das typische Absorptionsspektrum eines allerdings stark gestörten Halbleiters. Durch Keilschichtmessungen wurde die Ausläuferabsorption bestimmt, die sich wegen der Größe der Absorptionskonstanten von der Grundgitterabsorption kaum trennen läßt. Eine Zuordnung zwischen den aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Aktivierungsenergien und dem Absorptionsspektrum ist wegen der Breite dieses Ausläufers nicht möglich. Die Leitfähigkeits-Temperaturmessungen sind zum Teil durch irreversible Änderungen der Schicht bei der Erwärmung und Abkühlung überlagert. Die Messung nahezu gleicher Aktivierungsenergien bei Schichten verschiedener Zusammensetzung weist auf die Einflüsse einer Oberflächenleitfähigkeit hin. Die hierzu erforderliche Annahme über eine Schichtung in der Zusammensetzung ist im Einklang mit dem Verhalten des äußeren Photoeffektes als Funktion des Caesiumgehaltes. Die vorgeschlagenen Bändermodelle für Cs₃Sb-Schichten werden auf Grund dieser Meßergebnisse diskutiert. Schließlich werden die Absorptionsmessungen an reinen Antimon- und Caesium-Schichten auf den ultraroten Spektralbereich ausgedehnt.

Herrn Professor Dr. F. Möglich und Herrn Dr. F. Eckart danke ich für wertvolle Diskussionen und Hinweise, Herrn Professor Dr. O. Hachenberg für freundliche Unterstützung und die Möglichkeit, die Arbeit in seinem Institut auszuführen.

Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Festkörperforschung und Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1955.

Sound Propagation in Liquids

By S. Parthasarathy and M. Pancholy

Abstract

Recent work in the field of ultrasonic velocity and absorption in liquids is critically examined in relation to other physical properties of the media. Considerations of sound propagation suggest for the liquids a structure quite distinct from that of solids or gases.

1. Introduction

It is well-known that sound propagation takes place only in material media and as such observations on sound propagation are likely to yield information of value regarding the medium. Till about twenty years ago, such observations were meagre due to the difficulty in producing short waves of sound which could be sent into liquids and at the same time measured. But the discovery of piezoelectric effect and improvement in electronic tube circuits for the production of high frequency sound waves completely altered the picture. Since then the study especially of sound velocity in relation to chemical constitution and of sound absorption measurements have greatly advanced the subject. In this paper we propose to discuss the propagation of sound in liquid media in relation to their chemical constitution as affected by velocity and attenuation, and discuss such propagation as modified by their physical properties. This discussion has been based mostly on our recent work.

2. Propagation of sound in Liquids

The study of sound propagation in various media started with Newton's formula for velocity taking into account the density and compressibility of the medium involved. This formula as corrected by Laplace who replaced the compressibility factor in the formula by the adiabatic compressibility of the medium on the ground that the rapid changes of compression and rarefaction did not give enough time for temperatures to equalise is found to hold good in all cases. The early corroboration of this formula came mainly from measurements in air and gases. In case of liquids however, water was the only liquids available in sufficiently large quantities for measurements at audiofrequency sound of long wave-lengths and investigations were mainly confined to this liquid.

Another aspect of elastic wave propagation in material media is the attenuation of amplitude brought about by energy losses in the medium. Assuming the attenuation to be due solely to frictional losses in the medium, as determined by its viscosity, Stokes¹⁾ gave the first quantitative formula for sound absorption. A little later Kirchhoff²⁾ added another factor to this formula taking into account the loss of energy due to conduction of heat from momentarily heated regions to the cooler regions. This classical formula of Stokes

¹⁾ G. C. Stokes, Camb. Phil. Trans. 8, 287 (1845).

²⁾ G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134, 177 (1868).

and Kirchhoff could not be experimentally verified for a long time. Later investigations showed that this formula except in a few rare cases does not account for all the absorption, but even to this day it forms the starting point for all theories proposed to account for sound absorption in liquid media.

Experimental investigation on various liquids became possible only with the advent of ultrasonics in which field a considerable amount of work has been done during the last 25 years. The main theme of this work would appear to be firstly to determine velocities essentially to collect data and incidentally to look for variation of velocity with frequency. If any such variation could be observed, then it would be most useful in explaining the departure from the classical theory the observed absorption of sound. In the second place absorption values have been measured by a variety of techniques claiming ever-increasing accuracies. The object of these latter measurements has been to estimate the actual magnitude of the absorption value and to explain the difference between the experimental value and the value calculated on the basis of the theory of Stokes and Kirchhoff. We shall now examine the results of sound propagation in respect of these two aspects.

a) Velocity and Chemical Constitution

So far as velocity values are concerned, there is a bulk of data available for a large number of pure liquids, mixtures and solutions over a wide range of frequency and temperature³⁾. In these measurements accuracy better than 0.1 of 1 per cent is not uncommon. An early analysis of these values by one of us⁴⁾ (Parthasarathy) revealed that in the case of organic liquids, velocity values changed from liquid to liquid in a systematic manner depending on their chemical constitution. On the basis of this analysis a number of rules which govern the change of velocity with chemical constitution were pointed out. Subsequent work has confirmed these observations⁵⁾. The following rules may be mentioned here in passing:

1. The velocity of sound is higher in aromatic compounds than in aliphatic compounds;
2. As the length of the molecule increases, the velocity of sound also increases;
3. In esters, the velocity of sound decreases with an increase in the length of the alcohol radical;
4. Introduction of a heavier atom into the molecule reduces the velocity of sound. Also the introduction of a large number of the same heavy atoms into the molecule tends to reduce the velocity of sound;
5. The velocity of sound is greater in liquids with higher viscosity as compared to less viscous ones;
6. The velocity of sound in isomers, if they are not of the optical kind, is different.

b) Absorption and Chemical Constitution

Recent studies in absorption carried out in this Laboratory have revealed that a relationship also exists between sound absorption and chemical constitution⁶⁾. It is seen that with increasing molecular weight the observed

³⁾ L. Bergmann, „Der Ultraschall“, S. Hirzel Verlag, Zürich (1954).

⁴⁾ S. Parthasarathy, *Current Science* VI, 322 (1938).

⁵⁾ S. Parthasarathy and N. N. Bakhshi, *J. Sci. Industr. Res.* 12A, 448 (1953).

⁶⁾ S. Parthasarathy and A. F. Chhapgar, *Ann. Physik* 16, 297 (1955).

sound absorption decreases in the case of aromatic compounds while it increases in aliphatic compounds. Another significant observation made is that the ratio of the observed sound absorption to the theoretically calculated value steadily diminishes in all series as the molecular weight increases. It is thus seen that the absorption is highest for the first member of each series while it tends to the theoretical value of Stokes-Kirchhoff formula at high molecular weight. There are presumably two factors responsible for the observed total absorption. Shear viscosity predominates at high molecular weight while at low molecular weight of the liquid state another property — γ , the ratio of specific heats — is responsible for the observed excess absorption.

3. Sound Propagation in Relation to Physical Properties

a) Velocity

The first rule regarding the velocity changes with the lengthening of the chain can be further expanded into a formula. Though Rao⁷⁾ observed the following relation

$$\frac{V^{\frac{1}{2}} M}{\rho} = R.$$

where V , M and ρ are velocity, molecular weight and density, it failed to survive criticism by a number of workers. R is supposed to be a constant but it varies by as much as 16 % and what is more, R does not give any information regarding liquid structure or about intermolecular forces. Parthasarathy and Bakhshi⁸⁾ through division of the above formula by M the molecular weight obtained a formula of the type

$$\frac{V^{\frac{1}{2}}}{\rho} = A + \frac{B}{M}.$$

They observed that by plotting $V^{\frac{1}{2}}/\rho$ against $1/M$ a system of straight lines is obtained wherein each member represents a homologous series. While the slope for these straight lines is different for each series the common value of intercept A shows that all the straight lines converge to a common point. As a further check on this observation they have calculated the sound velocities for a number of liquids using this formula and the known values of M and ρ . The results are in remarkably good agreement with experimental measurements. The common intercept corresponds to $A = 13.6$ which is attained by all series as M tends to infinity.

Further from the plot of $V^{\frac{1}{2}}/\rho$ against $1/M$ one gets the limiting value of velocity for liquids of high molecular weight. It comes out as 1600 m/sec, in good agreement with that obtained by Schaaffs from other considerations.

b) Viscosity

Combining the above results with Gartenmeister's¹⁰⁾ work which shows that for members of a homologous series the factor η/M^2 (where η is the viscosity) is a physicochemical constant, we get¹¹⁾

$$V^{\frac{1}{2}}/\rho = \alpha' + \frac{\beta'}{\eta^{\frac{1}{2}}}.$$

⁷⁾ M. R. Rao, J. chem. Physics **9**, 682 (1941).

⁸⁾ S. Parthasarathy and N. N. Bakhshi, J. phys. Chem. **57**, 453 (1953).

⁹⁾ S. Parthasarathy and N. N. Bakhshi, Indian J. Physics **27**, 74 (1953).

¹⁰⁾ R. Gartenmeister, Z. physik. Chem. **6**, 524 (1890).

¹¹⁾ S. Parthasarathy and N. N. Bakhshi, Proc. phys. Soc. **66**, 368 (1953).

This equation again represents a family of straight lines of different slopes β' converging to a common point given by the intercept α' .

This relation again points out that the factor $V^{1/2}/\rho$ attains a limiting value of 13.56 as M tends to infinity. These observations points to a limiting value of velocity as molecular weight approaches infinity. Schaaffs¹²⁾ considers the relation

$$V = \left[\frac{r R T}{M \{G/(1-sr)^2 - 2/(1-sr)\}} \right]^{1/2}$$

and finds that as M tends to infinity the sound velocity approaches a limiting value of 1600 M/s at 20° C. Likewise density also approaches a limiting value as M tends to infinity. As shown by Gomez¹³⁾

$$\rho = \frac{1}{a} + \frac{b}{M}$$

where a and b are constants, a being equal to 1.167. As M tends to infinity ρ approaches the limiting value $= 1/a = 0.857$. Using these limiting values of velocity and density the limiting value of $V^{1/2}/\rho$ works out to about 13.6 which is the same as that obtained by us independently by quite a different approach.

c) Adiabatic compressibility

Since β_{ad} is dependent on velocity and density, corresponding to the limiting values of the latter two factors, the adiabatic compressibility is also expected to show a limiting value. Plotting^{14) 15)} β_{ad} against $1/M$ again gives a system of straight lines represented by an equation $\beta_{ad} = A' + \frac{B'}{M}$ the individual members of the system having different slopes but a common convergence point corresponding to a limiting value $\beta_{ad} = 44.9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ as the molecular weight approaches infinity.

d) Internal pressure

The limiting value of adiabatic compressibility is explained on the basis of internal pressure of the liquids. Internal pressure P_i of the liquid is given by

$$P_i = T \alpha \beta,$$

where T is the temperature on the absolute scale, α the coefficient of thermal expansion and β the compressibility of the liquid. A limiting value of β suggests a limiting value of internal pressure.

Values of internal pressure can be calculated according to Hilderband¹⁶⁾ from the relation

$$L_i = -1400 + 24.5 T_B \text{ cal},$$

where T_B is the normal boiling temperature on the absolute scale. Using this method Parthasarathy and Bakhshi¹⁷⁾ have calculated P_i for a number of liquids and plotted them against $1/M$. The result is again a system of straight lines converging to a common point. The convergence of these straight lines to a common point is quite significant in that it suggests that with increasing molecular weight the internal pressure approaches a limiting value in all series. In other words, at great molecular weight for liquids there

¹²⁾ W. Schaaffs, *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften* **25**, 109 (1951).

¹³⁾ Aranda Gomez, *An. Fis. Quim.* **45**, 35 (1939).

¹⁴⁾ S. Parthasarathy and N. N. Bakhshi, *Il. Nuovo Cimento* **11**, 310 (1954).

¹⁵⁾ S. Parthasarathy and N. N. Bakhshi, *J. Sci. Industr. Res.* **12A**, 448 (1953).

¹⁶⁾ J. H. Hilderband, "Textbook of Physical Chemistry" p. 480, D. Van Nostrand Co. Inc., N. Y. (1947).

¹⁷⁾ S. Parthasarathy and N. N. Bakhshi, *J. Sci. Industr. Res.*, **12B**, 455 (1953).

is a limit set to the intermolecular forces. The limiting value of internal pressure sets a limiting value on compressibility and hence on the sound velocity. Sound velocity therefore is a physico-chemical constant dependent on the chemical constitution of the liquid.

e) Ratio of specific heats

Turning to the problem of absorption it is seen that the experimental values are far in excess of the values calculated on the basis of Stokes and Kirchhoff formula. In the case of liquids, however, the contribution to absorption by the thermal conduction is so small that it can be neglected for all practical purposes. The remaining term involves density, sound velocity and viscosity. The treatment given so far to limiting values of these factors with increasing molecular weight can be extended to absorption coefficient α/ν^2 , but as in practice the calculated values do not hold good, such a step would be of no practical consequence. The other alternative which suggests itself is to take into consideration the experimentally observed values of α/ν^2 .

It has been recently suggested in papers originating from this Laboratory¹⁸⁾ that the value of absorption coefficient is dependent not only on the viscosity of the medium but also on its γ , the ratio of specific heats. A formula of the form

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \left\{ \frac{2/3}{5/3 - \gamma} \right\}^4 \left\{ \frac{8\pi^2}{3V^2\rho} \left(\eta + \frac{3}{4} \frac{\gamma - 1}{c_p} k \right) \right\}$$

which not only indicates values for α/ν^2 very close to the experimentally obtained values but also explains the classification of liquids into various groups according to their absorption coefficient; positive and negative temperature coefficient of absorption; variation of absorption with pressure; very high absorption observed at critical solution temperatures and several other factors which were not satisfactorily explained so far on the basis of any single theory.

We have therefore examined⁶⁾ viscosity, η ; the ratio of specific heat γ ; observed sound absorption coefficient $\alpha_{\text{obs.}}/\nu^2$ and the excess absorption $\alpha_{\text{obs.}} - \alpha_{\text{cal.}}$ for a large number of liquids against molecular weights. Change of viscosity with molecular weight has already been discussed earlier in this paper. The other significant points merging out of these data are the following:

(a) The observed value of sound absorption coefficient increases with increasing molecular weight in aliphatic compounds but decreases in the case of aromatic compounds.

(b) The value of γ decreases with increasing molecular weight in all series, being the highest for the first member.

(c) The excess sound absorption (taken as the ratio of experimental to calculated value) diminishes with increasing molecular weight in all cases.

(d) It is found that for sound absorption in liquids both γ and η are operative.

4. Limiting Values of sound Velocity and other Factors

Our investigations have led us to some interesting results. It is noticed that in all homologous series all the factors, velocity, adiabatic compressibility, viscosity, internal pressure, ratio of specific heats and excess sound absorption vary in a regular manner from member to member and all of them tend to attain their respective limiting values at high molecular weights. The limiting values of the various constants as obtained by us are as given below:

¹⁸⁾ S. Parthasarathy and D. S. Guruswamy, Parts 1 and 2, Ann. Physik 16, 31, 287 (1955).

Table I
The limiting values in liquids

Physical property	Solids (values nearest to those of liquids)	Liquids		Gases (values nearest to those of liquids)
		Observed values other — extreme	The limiting value (from theory developed by us)	
Sound velocity in Mc/sec	2100	869	1600	450
Adiabatic compressibility Cm/dyne	$40 \cdot 10^{-12}$	$158 \cdot 10^{-12}$	$44 \cdot 10^{-12}$	—
Viscosity-centipoises	$51 \cdot 10^{10}$	0.23	10	$200 \cdot 10^{-3}$
Ratio of specific heats	—	1.16	1.56	1.2–1.67
Specific heat at constant pressure cal/gm. °C	<0.2 but more often 0.1	above >0.40	1.0	<0.4
Specific heat at constant volume cal/gm. °C	—	—	—	3 to nearly 10
Internal Pressure	—	—	1250	—
Density — gm/cc	1.70 and above	1.5 (exception bromine substituted compounds)	0.857 (lower)	$3 \cdot 10^{-3}$

For the purposes of comparison the extreme values of solids and gases are also mentioned. The data show that there is no indication that a gas merges into a liquid or a liquid tends to show properties of the solid state. The values for the above physical properties may lie intermediate between those of gases and of solids, but this does not mean that liquids can be considered as a gas-like or solid-like state. It is impossible to obtain for liquids, the values obtaining for gases or solids, as intermolecular forces etc., for liquids are quite of a different order.

5. What is a Liquid?

From a study of sound propagation in liquids we have attempted to understand the nature of the liquid state. There are different views at present, each advanced to explain a particular observation. The liquid is considered either as a gas-like or solid-like state depending on which property it is that one is called upon to explain; it has not been given a definite status like the ordered-solid state or the chaotic gaseous one. Our studies, here presented, support neither but assign a definite position for it. We have gases and solids of varying molecular weight, the highest being not uncommon in the latter class. Even so, for liquids of infinite molecular weight, there is always a limit set in respect of propagation of sound, the various limiting values being given in the previous section; these values are distinct and definite. It is also noticed that the phenomenon of sound absorption, which is explained mainly on the basis of γ in liquids is explained on a different basis altogether in solids and gases, once again pointing out that the mechanism of sound absorption in liquids is distinct from that in gases or solids.

New Delhi-12, National Physikal Laboratory of India.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1955.

Bemerkung zu Intensitätsmessungen mit Ionisationskammern

Von Dieter Schulz

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es werden die Schwerpunkte der Ionenverteilung in einer kugel- und einer zylinderförmigen Ionisationskammer berechnet.

Bei Intensitätsmessungen von Röntgen- und γ -Strahlen mit Ionisationskammern, besonders in der Dosimetrie, wird meistens nicht beachtet, daß der geometrische Mittelpunkt der Kammer nicht mit dem Schwerpunkt der Ionenverteilung in ihr zusammenfällt. Die Abweichung hängt von der Form und Größe der Ionisationskammer und ihrem Abstände a von dem Ra-Präparat bzw. der Röntgenröhre ab. Man kann diesen Schwerpunkt für einfach geformte Kammern nach der Formel

$$s = \frac{\int x q dv}{\int q dv}$$

errechnen, wenn man, da die Intensität der Strahlung mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, $q = \frac{k}{x^2}$ (k : Proportionalitätsfaktor) ansetzt, d. h., ebene Wellenflächen annimmt. Wollte man mit Kugelwellenflächen rechnen, so müßte man, um zu praktisch brauchbaren Formeln zu gelangen, bei der Integration einige Male die Abmessungen der Ionisationskammer als klein gegen den Abstand von der Strahlenquelle voraussetzen, was also auf dasselbe hinausläufe. Die Form der Innenelektrode der Kammer spielt keine Rolle bei der Berechnung von s , sofern sie nicht im Innenraum zuviel Platz beansprucht und alle entstehenden Ionen abgesaugt werden.

Bei einer Kugel-Ionisationskammer (Radius R , s. Abb.) gilt also:

$$s = \frac{\iiint \frac{1}{x} dx dy dz}{\iiint \frac{1}{x^2} dx dy dz}, \quad (1)$$

wobei das x -Integral von $a - \sqrt{R^2 - y^2 - z^2}$ bis $a + \sqrt{R^2 - y^2 - z^2}$, das y -Integral von $-\sqrt{R^2 - z^2}$ bis $+\sqrt{R^2 - z^2}$ und das z -Integral von $-R$ bis $+R$ zu erstrecken ist. Bricht man die Reihenentwicklung des auftretenden Logarithmus erst nach dem 4. Gliede ab und führt man eine Division bis zum 5. Gliede einschließlich durch, ergibt sich:

$$s_{\text{Ku}} = a \cdot \frac{1 + \frac{R^2}{5a^2}}{1 + \frac{3R^2}{5a^2}} = a \cdot \left(1 - \frac{2R^2}{5a^2} - \frac{6R^4}{25a^4} \right). \quad (2)$$

Bei einer zylindrischen Topfkammer, deren eine Grundfläche der Strahlenquelle zugekehrt ist, gilt ebenso (1); das x -Integral ist jetzt von $a - \frac{h}{2}$ bis $a + \frac{h}{2}$ zu erstrecken (h : Höhe des Zylinders, s. Abb.); die Grenzen der übrigen Integrale sind die gleichen wie oben. Man erhält:

$$s_{zy} = \left(\frac{a^2}{h} - \frac{h}{4} \right) \cdot \ln \frac{2a+h}{2a-h}.$$

Bricht man die Reihenentwicklung des Logarithmus wieder nach dem 4. Gliede ab, ergibt sich:

$$s_{zy} = a \cdot \left(1 - \frac{h^2}{6a^2} - \frac{h^4}{48a^4} \right). \quad (3)$$

Die Unabhängigkeit dieses Ausdruckes vom Radius des Zylinders ist durch die Annahme von ebenen Wellenflächen bzw. $R \ll a$ bedingt.

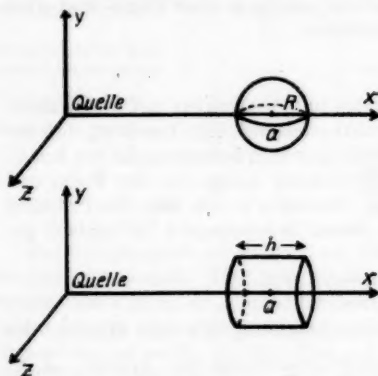


Abb. 1

Bei einem Abstande $a = 100$ cm und den Abmessungen $R = 10$ cm und $h = 20$ cm erhält man die Entfernungen der Ionisationsschwerpunkte von der Quelle $s_{Ku} = 99,60$ cm bzw. $s_{zy} = 99,33$ cm. Der zweite Korrekturterm der Formeln (2) und (3) wirkt sich bei diesen Maßen erst auf die 10^{-3} cm aus. Der prozentuale Fehler, den man bei der Benutzung von a statt s macht, wird naturgemäß bei kleiner werdendem Abstand oder größer werdendem Kammerdimensionen größer und damit auch der Einfluß des zweiten Korrekturterms. Bei

der Eichung einer Ionisationskammer mit einem Eichpräparat sind also bei einem fest eingestellten Abstand a die Elektrometerrauschläge auf eine Intensität im Abstande s zu beziehen.

Potsdam, Geschw.-Scholl-Str. 25.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr. Friedrich Mögliche, Berlin-Buch, Lindener Weg 70;
für den Anzeigentell: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C, Ruf 21981. Z. Z. gilt Anzeigenpreislste Nr. 4. Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Fernruf: 63105, 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1264

des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik
Printed in Germany

Druck: Paul Dünhaupt, Köthen (IV/5/1) L 76/56

MAX PLANCK

WISSENSCHAFTLICHE
SELBSTBIOGRAPHIE

3. Auflage. 34 Seiten mit einem Bildnis.
1955. DIN A 5, DM 1,35

Bildet: Lebensdarstellungen deutscher
Naturforscher, Nr. 5. Herausgegeben von
der Deutschen Akademie der Natur-
forscher (Leopoldina).

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

PRESSLER



PHOTOZELLEN

für Wissenschaft
und Technik

DEUTSCHE GLÜHAMPEN-GES. PRESSLER
LEIPZIG C1. BERLINER STR. 69

Grundtatsachen der sphärischen Astronomie

Von Prof. Dr. JULIUS DICK

Wissenschaftl. Leiter der Sternwarte Berlin-Babelsberg

IV, 103 Seiten mit 48 Abbildungen im Text. 1956. DIN A 5.

DM 5.—, Hln. DM 6.—

Mit diesem Buch gibt der Verfasser eine leichtfaßliche Ersteinführung in die Grundtatsachen der sphärischen Astronomie und, darin eingegriffen, in die Reduktion astronomischer Beobachtungen. Stoffauswahl wie Darstellungsform sind darauf ausgerichtet, für die Himmelskunde Interessierte anzusprechen, sie durch die Schärfe der Definitionen sowie die zwingende Logik der Deduktionen der klassischen Astronomie zu fesseln und so zu späterem Studium tiefergehender Werke anzuregen.

Dem Charakter des Büchleins entsprechend sind die oft in der sphärischen Astronomie üblichen Formelableitungen unter Heranziehung von Differentialausdrücken und Koordinatenumformungen vermieden. Es wird nur die Kenntnis trigonometrischer Funktionen vorausgesetzt, und die erforderlichen Ableitungen werden allein mit den Mitteln der Sphärik getätigt.

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Albert Einstein als Philosoph und Naturforscher

25 Beiträge bedeutender Physiker und Philosophen über Einstein und seine Autobiographie.

Herausgegeben von Prof. Dr. PAUL ARTHUR SCHILPP
Übersetzung aus dem Englischen von Dr. HANS HARTMANN, soweit die Beiträge nicht von deutschsprachigen Autoren stammen.

1955. XV und 540 Seiten mit 2 Photo-Tafeln und 10 Strichzeichnungen,
Leinen DM 24,—

VERLAG W. KOHLHAMMER GMBH STUTTGART

The Physical Society London

Die Mitgliedschaft der Gesellschaft kann jeder erwerben, der sich für die wissenschaftliche Physik interessiert. Die Mitglieder erhalten alle Veröffentlichungen der Gesellschaft zu wesentlich ermäßigten Sonderpreisen. Ferner wird jedem Mitglied eine Eintrittskarte zur jährlich im Frühjahr stattfindenden Londoner Ausstellung der Gesellschaft kostenlos überlassen.

Zu den Veröffentlichungen der Gesellschaft gehören:

Proceedings of the Physical Society

Monatlich 2 Hefte und zwar:

Section A (Physics of Elementary Processes)

Section B (Physics of Collective Processes)

Reports on Progress in Physics

Jährlich ein Band mit etwa 10 Übersichtsberichten über den gegenwärtigen Stand der Forschungen auf verschiedenen physikalischen Gebieten.

Handbook of Scientific Instruments and Apparatus

Erscheint jährlich in Verbindung mit der Ausstellung wissenschaftlicher Instrumente und Apparate.

Sonderberichte

Im Jahre 1955 wurden folgende Tagungsberichte herausgegeben:

Defects in Crystalline Solids (Bristol, Juli 1954)

The Physics of the Ionosphere (Cambridge, September 1954)

Anträge auf Erwerb der Mitgliedschaft der Gesellschaft sind zu richten an:

THE PHYSICAL SOCIETY, 1 LOWTHER GARDENS,
PRINCE CONSORT ROAD, LONDON S.W. 7

